



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월24일
(11) 등록번호 10-2412856
(24) 등록일자 2022년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 6/887 (2020.01) A61K 6/00 (2020.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) C08K 13/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61K 6/887 (2020.01)
A61K 6/71 (2020.01)
(21) 출원번호 10-2019-7006145
(22) 출원일자(국제) 2017년08월30일
심사청구일자 2020년06월23일
(85) 번역문제출일자 2019년02월28일
(65) 공개번호 10-2019-0046824
(43) 공개일자 2019년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/031244
(87) 국제공개번호 WO 2018/043595
국제공개일자 2018년03월08일

(30) 우선권주장
JP-P-2016-169468 2016년08월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
WO2012176877 A1
WO2015125470 A1
WO2011158742 A1
JP2012153640 A

(73) 특허권자
가부시키가이샤 도쿠야마 덴탈
일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 38번 9고

(72) 발명자
후쿠도메 게이시
일본 1100016 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 38번 9고 가부시키가이샤 도쿠야마 덴탈 내
아키즈미 히로노부
일본 1100016 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 38번 9고 가부시키가이샤 도쿠야마 덴탈 내

(74) 대리인
장수길, 정사라, 박보현

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 고일영

(54) 발명의 명칭 **광경화성 조성물**

(57) 요약

본 발명에 따르면, 중합성 단량체 성분 (A); 평균 입경이 0.07 μ m 이상인 무기 충전재 성분 (B); 무기 충전재 성분 (C1)과 유기 중합체 성분 (C2)를 포함하는, 평균 입경이 0.5 μ m 이상인 유기 무기 복합 충전재 성분 (C); 및 광중합 개시제 (D)를 포함하는 광경화성 조성물을 포함하고, 상기 중합성 단량체 성분 (A) 100질량부당, 상기 무기 충전재 성분 (B)와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)를 총량으로 100 내지 1500질량부의 양으로 포함하고, 상기 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전재 성분 (B)의 90질량부 이상, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 90질량부 이상이, 소정의 조건을 만족시키도록 선택되어 있는 것을 특징으로 하는 광경화성 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

- C08F 2/44* (2013.01)
 - C08F 2/50* (2013.01)
 - C08F 220/26* (2013.01)
 - C08F 220/28* (2013.01)
 - C08F 220/30* (2013.01)
 - C08K 13/02* (2013.01)
 - C08K 2201/005* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

중합성 단량체 성분 (A),

평균 입경이 0.07 μ m 이상인 무기 충전제 성분 (B),

무기 충전제 성분 (C1)과 유기 중합체 성분 (C2)를 포함하는, 평균 입경이 0.5 μ m 이상인 유기 무기 복합 충전제 성분 (C),

광중합 개시제 (D)

를 포함하는 광경화성 조성물을 포함하고,

상기 중합성 단량체 성분 (A) 100질량부당, 상기 무기 충전제 성분 (B)와 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)를 총량으로 100 내지 1500질량부의 양으로 포함하고,

상기 중합성 단량체 성분 (A)가 다관능 (메트)아크릴 화합물이고,

상기 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전제 성분 (B)의 90질량% 이상, 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)의 90질량% 이상이, 하기 식 (1a-a 내지 1a-c), (1b-a 내지 1b-d) 및 (1c-a 내지 1c-b);

$$nF-0.015 < nM < nF+0.015 \quad (1a-a)$$

$$nPF-0.015 < nM < nPF+0.015 \quad (1a-b)$$

$$nPP-0.015 < nM < nPP+0.015 \quad (1a-c)$$

$$nF+0.005 < nP < nF+0.050$$

또는

$$nF-0.050 < nP < nF-0.005 \quad (1b-a)$$

$$nPF+0.005 < nP < nPF+0.050$$

또는

$$nPF-0.050 < nP < nPF-0.005 \quad (1b-b)$$

$$nPP+0.005 < nP < nPP+0.050$$

또는

$$nPP-0.050 < nP < nPP-0.005 \quad (1b-c)$$

$$nPF+0.005 < nPP < nPF+0.030$$

또는

$$nPF-0.030 < nPP < nPF-0.005 \quad (1b-d)$$

$$nPF-0.020 < nF < nPF+0.020 \quad (1c-a)$$

$$nPP-0.020 < nF < nPP+0.020 \quad (1c-b)$$

(식 중,

nM은 중합성 단량체 성분 (A)의 25 $^{\circ}$ C에 있어서의 굴절률,

nP는 중합성 단량체 성분 (A)를 중합하여 얻어지는 중합체의 25 $^{\circ}$ C에 있어서의 굴절률,

nF는 무기 충전제 성분 (B)의 25 $^{\circ}$ C에 있어서의 굴절률,

nPF는 유기 무기 복합 충전제 성분 (C) 중의 무기 충전제 성분 (C1)의 25 $^{\circ}$ C에 있어서의 굴절률,

nPP는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 25℃에 있어서의 굴절률을 나타냄)
 로 나타나는 조건 (X1)을 만족시키도록 선택되어 있고,
 두께 0.5mm의 경화체의, 하기 식;

$$D = \left(\frac{I(20)}{\cos 20^\circ} + \frac{I(70)}{\cos 70^\circ} \right) / (2 \times I(0)) \times 100$$

(식 중 I(W/sr)는 시료를 투과한 광의 강도를 나타내고, I(0), I(20), I(70)는 광의 입사 방향에 대하여 각각, 0도, 20도, 70도 방향의 광 강도를 나타낸다.)

으로 정의되는 확산도 D가 15 이상인 것을 특징으로 하는 광경화성 조성물.

청구항 2

중합성 단량체 성분 (A),

평균 입경이 0.07 μ m 이상인 무기 충전재 성분 (B),

무기 충전재 성분 (C1)과 유기 중합체 성분 (C2)를 포함하는, 평균 입경이 0.5 μ m 이상인 유기 무기 복합 충전재 성분 (C),

광중합 개시제 (D)

를 포함하는 광경화성 조성물을 포함하고,

상기 중합성 단량체 성분 (A) 100질량부당, 상기 무기 충전재 성분 (B)와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)를 총량으로 100 내지 1500질량부의 양으로 포함하고,

상기 중합성 단량체 성분 (A)가 다관능 (메트)아크릴 화합물이고,

상기 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전재 성분 (B)의 90질량% 이상, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 90질량% 이상인, 하기 식 (2a-a 내지 2a-c), (2b-a 내지 2b-d) 및 (2c-a 내지 2c-b);

$$nF - 0.010 < nM < nF + 0.010 \quad (2a-a)$$

$$nPF - 0.010 < nM < nPF + 0.010 \quad (2a-b)$$

$$nPP - 0.010 < nM < nPP + 0.010 \quad (2a-c)$$

$$nF + 0.010 < nP < nF + 0.040$$

또는

$$nF - 0.040 < nP < nF - 0.010 \quad (2b-a)$$

$$nPF + 0.010 < nP < nPF + 0.040$$

또는

$$nPF - 0.040 < nP < nPF - 0.010 \quad (2b-b)$$

$$nPP + 0.010 < nP < nPP + 0.040$$

또는

$$nPP - 0.040 < nP < nPP - 0.010 \quad (2b-c)$$

$$nPF + 0.010 < nPP < nPF + 0.020$$

또는

$$nPF - 0.020 < nPP < nPF - 0.010 \quad (2b-d)$$

$$nPF - 0.015 < nF < nPF + 0.015 \quad (2c-a)$$

$$nPP - 0.015 < nF < nPP + 0.015 \quad (2c-b)$$

(식 중,

nM은 중합성 단량체 성분 (A)의 25℃에 있어서의 굴절률,

nP는 중합성 단량체 성분 (A)를 중합하여 얻어지는 중합체의 25℃에 있어서의 굴절률,

nF는 무기 충전재 성분 (B)의 25℃에 있어서의 굴절률,

nPF는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 25℃에 있어서의 굴절률,

nPP는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 25℃에 있어서의 굴절률을 나타냄)

로 나타나는 조건 (X2)를 만족시키도록 선택되어 있는 것을 특징으로 하는 광경화성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전재 성분 (B), 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 각각 전량이, 조건 (X1) 또는 조건 (X2)를 만족시키는 광경화성 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합성 단량체 성분 (A)로서 복수종의 다관능 (메트)아크릴 화합물을 포함하고, 그 굴절률(25℃)이 1.48 내지 1.55의 범위에 있는 광경화성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 복수종의 다관능 (메트)아크릴 화합물이 다관능 방향족 (메트)아크릴레이트와 다관능 지방족 (메트)아크릴레이트의 조합을 포함하는 광경화성 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다관능 방향족 (메트)아크릴레이트가 2,2-비스[(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]프로판 및/또는 2,2-비스[(4-메타크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판이며, 상기 다관능 지방족 (메트)아크릴레이트가 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및/또는 1,6-비스(메타크릴에틸옥시카르보닐아미노)트리메틸헥산인 광경화성 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)가, 평균 입자 직경 10 내지 1000nm의 무기 1차 입자가 응집되어 이루어지는 응집체와,

각 무기 1차 입자의 표면을 덮음과 함께 각 무기 1차 입자를 서로 결합하는 중합성 단량체의 중합 경화체를 포함하는 유기 수지상과,

수는 압입법으로 측정하는 구멍 직경 범위가 1 내지 500nm인 세공 용적의 측정에 있어서, 유기 수지상 사이에 형성되는 마이크로 구멍의 용적이 0.01 내지 0.30cm³/g인 응집 간극을 포함하는 유기 무기 복합 충전재인 광경화성 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 광량 500mW/cm²의 할로겐형 치과용 조사기를 사용하여 30초간 광 조사를 행함으로써 측정되는 경화 심도가 6mm 이상인 광경화성 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 두께 1mm의 미경화 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가 0.30 이하이고, 두께 1mm의 경화체 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가 0.33 이상인 광경화성 조성물.

청구항 10

제2항에 있어서, 두께 0.5mm의 경화체의, 하기 식으로 정의되는 확산도 D가 15 이상인 광경화성 조성물.

$$D = ((I(20)/\cos 20^\circ) + (I(70)/\cos 70^\circ)) / (2 \times I(0)) \times 100$$

(식 중 I(W/sr)는 시료를 투과한 광의 강도를 나타내고, I(0), I(20), I(70)는 광의 입사 방향에 대하여 각각, 0도, 20도, 70도 방향의 광 강도를 나타낸다.)

청구항 11

제1항에 있어서, 추가로 착색제 (E)를 포함하고, 두께 1mm의 미경화 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가 0.30 이하이고, 두께 1mm의 경화체 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가 0.55 이하인 광경화성 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 기재된 광경화성 조성물을 포함하는 치과용 수복 충전재.

청구항 13

제12항에 있어서, 어금니부에 형성된 와동의 수복에 사용되는 치과용 수복 충전재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광경화성 조성물에 관한 것이고, 보다 상세하게는 어금니부(Posterior tooth)에 형성되는 깊은 와동(窩洞)을 수복하기 위한 치과용 충전 수복 재료로서 사용되는 광경화성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광경화성 조성물은, 천연 치아와 동등한 색조를 부여할 수 있다는 점과, 치료가 용이하다는 점에서, 치과용 충전 수복 재료로서 근년 급속하게 보급되어, 현재는 앞니 치료의 대부분에 적용되고 있다. 또한, 높은 교합압이 걸리는 어금니부의 수복에도 사용할 수 있는, 기계적 강도가 우수한 것도 개발되어 있다.

[0003] 이러한 치과용 충전 수복 재료로서는, 중합성 단량체에, 다량의 무기 충전재와 광중합 개시제를 배합한 광경화성 조성물이 유리하게 사용되고 있다. 예를 들어, 수복해야 할 치아의 와동에 치과용 접착제를 바른 후, 충전 수복 재료(광경화성 조성물)를 충전하여 치아의 형태로 성형한 후에, 전용 광 조사기를 사용하여 활성광을 조사하여 중합 경화가 행해지고, 형성된 중합 경화체에 의해 치아가 수복되게 된다. 또한, 치과 기공소에 있어서, 광경화성 치과용 충전 수복 재료를 석고 모형 상에서 수복해야 할 치아의 형태로 축성하고, 이것을 광 조사에 의해 중합 경화시키고, 이어서 치과 의원에 있어서, 얻어진 치과용 충전 수복 재료의 경화체를 치과용 시멘트에 의해 치질(齒質)에 접착시켜, 치아를 수복하는 일도 행해지고 있다. 또한, 치과 충전 수복 재료의 경우, 상기 광경화는 인체에 대한 안전성의 면에서 가시광이 사용되고, 그 때문에, 광중합 개시제는 통상적으로, 가시광 중합 개시제가 사용된다.

[0004] 근년에 있어서의 치아의 수복에 있어서 특히 중요시되고 있는 것은, Minimal Intervention의 개념, 즉, 최대한 치아의 절삭량을 적게 함으로써, 천연 치아의 수명을 가능한 한 길게 한다는 사고 방식이다. 이러한 개념이 일반화되어 온 배경으로는, 치과용 접착제의 치아에 대한 접착성이 향상되고, 치아의 파잉 삭제를 수반하지 않아도 치료할 수 있게 된 것을 첫째로 들 수 있다. 이러한 배경 중에서, 치과 충전 수복 재료(컴퍼짓 레진이라 부르고 있음)의 임상 현장에 있어서의 유용성은 점점 높아지고 있다.

[0005] 컴퍼짓 레진의 사용 범위가 넓어짐에 따라서, 시술자 및 환자의 부담의 경감이나, 시술자에 의한 테크닉 센서티비티 저감의 관점에서, 조작의 간략화에 대하여 한층 더 관심이 모아지고 있다. 예를 들어 치과용 접착제에 있어서, 치면에 대한 처리 스텝수가 단순화된 시스템이 개발되고 있는 것은 그 일례이다.

[0006] 그런데, 컴퍼짓 레진을 사용한 큰 와동(예를 들어 어금니부에 형성되는 3 내지 6mm의 깊이를 갖는 와동)의 수복 시에는, 통상적으로, 컴퍼짓 레진이 되는 광경화성 조성물을 1 내지 2mm 정도의 두께로 와동 내에 바르고, 광 조사에 의한 중합 경화를 행하는 조작을, 반복해서 행하는 방법이 채용되고 있다. 큰 와동 내에 광경화성 조성물을 일거에 충전하여 광 조사에 의한 중합을 행하는 수단으로는, 중합 수축이나 중합 불량에 의해 저부나 마진에서의 박리를 발생하기 쉽고, 마진 착색이나 2차 우식 등의 예후의 불량을 초래할 우려가 있기 때문이다.

[0007] 그런데, 광경화성 조성물을 조금씩 와동 내에 바르고, 그 때마다 중합 경화를 행하여 적층하는 방법에서는, 손이 많이 갈 뿐만 아니라, 처음에 중합 경화된 층과 다음으로 중합 경화된 층의 계면에 기포가 끼어들어버릴 우려가 있다. 이러한 기포의 끼어들음이 발생하면, 중합 경화체(컴퍼짓 레진)의 강도 저하 등에 의한 수명의 저하

뿐만 아니라, 2차 우식 등도 발생하기 쉬워진다.

- [0008] 상기와 같은 문제의 해결을 위하여, 특허문헌 1 내지 4에는 중합 수축(수축률 및 수축 응력)을 저감시킨 광경화성 조성물이 제안되어 있다. 이러한 저중합 수축성의 광경화성 조성물은, 광경화 심도의 범위 내에서는, 한번의 광 조사에 의해, 저부나 변 테두리까지 간극없이 경화시키는 것이 가능해진다.
- [0009] 또한, 특허문헌 5에서는, 무기 산화물(무기 충전제)의 굴절률(nF)이, 중합성 단량체의 굴절률(nM)보다 0.005 높은 값과, 해당 중합성 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체의 굴절률(nP)보다 0.005 낮은 값 사이에 있다는 조건을 만족시키도록 무기 충전제가 선택된 광경화성 조성물이 제안되어 있다. 이 광경화성 조성물은, 경화 심도가 깊다는 성질을 나타내고, 따라서 이러한 광경화성 조성물을, 어금니에 형성된 깊은 와동의 수복에 사용한 경우, 예를 들어 1회의 충전 및 광경화에 의해, 수복 작업을 행할 수 있다.
- [0010] 그러나, 상술한 종래 공지된 광경화성 조성물에서는, 와동의 수복 작업성은 개선되기는 하였지만, 와동을 수복하고 있는 경화체(컴퍼짓 레진)의 외관이, 치아와 조화되지 않고 있다는 문제가 있었다.
- [0011] 또한, 특허문헌 6에서는, 중합성 단량체의 경화 전의 굴절률(nM)이 무기 충전제의 굴절률(nF)보다 0.005 낮은 값과, 무기 충전제의 굴절률(nF)보다 0.005 높은 값 사이에 있고, 중합성 단량체의 경화 후의 굴절률(nP)이, 무기 충전제의 굴절률(nF)보다 0.020 높은 값과, 무기 충전제의 굴절률(nF)보다 0.040 높은 값 사이에 있다는 조건을 만족시키는 치과용 충전 수복 재료가 제안되어 있다. 이 치과용 충전 수복 재료는 가시광 영역에 있어서의 광의 투과성이 우수하기 때문에, 경화 심도가 크고, 또한 이 경화체는 천연 치아에 가까운 반투명성을 갖는다.
- [0012] 상술한 발명에 의해, 경화 심도의 크기와 천연 치아에 가까운 반투명성의 양립을 이루고 있기는 하지만, 천연 치아와의 조화라는 관점에서는 개선의 여지가 남아있었다. 천연 치아는 광확산성을 가지고 있기 때문에, 치과용 충전 수복 재료에도 광확산성을 부여하지 않으면 천연 치아와 충분히 조화되는 것은 불가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2009-540107호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2008-502697호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공표 제2004-527602호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2004-149587호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 소62-86003호 공보
- (특허문헌 0006) W02014/050634호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은, 경화 심도가 깊으며, 와동의 수복 작업성이 양호하고, 어금니에 형성되는 깊은 와동에 대해서도, 일괄 또는 적은 횟수로 충전한 후, 가시광 조사에 의해 저부까지 효과적으로 중합 경화시키는 것이 가능함과 함께, 형성되는 경화체의 외관이 천연 치아와 반투명성, 광확산성을 포함하여 충분히 조화되어 있는 치과용 충전 수복 재료로서 사용할 수 있는 광경화성 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 행하였다. 그 결과, 광경화성 조성물에 무기 충전제 및 유기 무기 복합 충전제를 배합함과 함께, 해당 무기 충전제 및 해당 유기 무기 복합 충전제의 굴절률이 중합성 단량체의 굴절률에 가까운 범위에 있고, 또한 이 중합성 단량체로부터 얻어지는 중합체(경화체)의 굴절률에 대하여 적절하게 떨어져 있는 굴절률을 가지고 있는 무기 충전제 및 유기 무기 복합 충전제를 사용함으로써, 상기 과제를 달성할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0016] 본 발명에 따르면, 중합성 단량체 성분 (A); 평균 입경이 $0.07\mu\text{m}$ 이상인 무기 충전재 성분 (B); 무기 충전재 성분 (C1)과 유기 중합체 성분 (C2)를 포함하는, 평균 입경이 $0.5\mu\text{m}$ 이상인 유기 무기 복합 충전재 성분 (C); 및 광중합 개시제 (D)를 포함하는 광경화성 조성물을 포함하고,
- [0017] 상기 중합성 단량체 성분 (A) 100질량부당, 상기 무기 충전재 성분 (B)와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)를 총량으로 100 내지 1500질량부의 양으로 포함하고,
- [0018] 상기 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전재 성분 (B)의 90질량부 이상, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 90질량부 이상인, 하기 식 (1a-a 내지 1a-c), (1b-a 내지 1b-d) 및 (1c-a 내지 1c-b);
- [0019] $nF-0.015 < nM < nF+0.015$ (1a-a)
- [0020] $nPF-0.015 < nM < nPF+0.015$ (1a-b)
- [0021] $nPP-0.015 < nM < nPP+0.015$ (1a-c)
- [0022] $nF+0.005 < nP < nF+0.050$
- [0023] 또는
- [0024] $nF-0.050 < nP < nF-0.005$ (1b-a)
- [0025] $nPF+0.005 < nP < nPF+0.050$
- [0026] 또는
- [0027] $nPF-0.050 < nP < nPF-0.005$ (1b-b)
- [0028] $nPP+0.005 < nP < nPP+0.050$
- [0029] 또는
- [0030] $nPP-0.050 < nP < nPP-0.005$ (1b-c)
- [0031] $nPF-0.030 < nPP < nPF-0.005$ (1b-d)
- [0032] $nPF-0.020 < nF < nPF+0.020$ (1c-a)
- [0033] $nPP-0.020 < nF < nPP+0.020$ (1c-b)
- [0034] (식 중,
- [0035] nM은 중합성 단량체 성분 (A)의 25℃에 있어서의 굴절률,
- [0036] nP는 중합성 단량체 성분 (A)를 중합하여 얻어지는 중합체의 25℃에 있어서의 굴절률,
- [0037] nF는 무기 충전재 성분 (B)의 25℃에 있어서의 굴절률,
- [0038] nPF는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 25℃에 있어서의 굴절률,
- [0039] nPP는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 25℃에 있어서의 굴절률을 나타냄)
- [0040] 로 나타나는 조건 (X1)을 만족시키도록 선택되어 있는 것을 특징으로 하는 광경화성 조성물이 제공된다.
- [0041] 본 발명의 광경화성 조성물에 있어서는,
- [0042] (1) 상기 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전재 성분 (B)의 90질량부 이상, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 90질량부 이상인, 하기 식 (2a-a 내지 2a-c), (2b-a 내지 2b-d) 및 (2c-a 내지 2c-b);
- [0043] $nF-0.010 < nM < nF+0.010$ (2a-a)
- [0044] $nPF-0.010 < nM < nPF+0.010$ (2a-b)
- [0045] $nPP-0.010 < nM < nPP+0.010$ (2a-c)
- [0046] $nF+0.010 < nP < nF+0.040$
- [0047] 또는

- [0048] $n_F - 0.040 < n_P < n_F - 0.010$ (2b-a)
- [0049] $n_{PF} + 0.010 < n_P < n_{PF} + 0.040$
- [0050] 또는
- [0051] $n_{PF} - 0.040 < n_P < n_{PF} - 0.010$ (2b-b)
- [0052] $n_{PP} + 0.010 < n_P < n_{PP} + 0.040$
- [0053] 또는
- [0054] $n_{PP} - 0.040 < n_P < n_{PP} - 0.010$ (2b-c)
- [0055] $n_{PF} - 0.020 < n_{PP} < n_{PF} - 0.010$ (2b-d)
- [0056] $n_{PF} - 0.015 < n_F < n_{PF} + 0.015$ (2c-a)
- [0057] $n_{PP} - 0.015 < n_F < n_{PP} + 0.015$ (2c-b)
- [0058] (식 중,
- [0059] $n_M, n_P, n_F, n_{PP}, n_{PF}$ 는 전술한 바와 같은 의미임)
- [0060] 로 나타나는 조건 (X2)를 만족시키도록 선택되어 있는 것,
- [0061] (2) 상기 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전제 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)는, 각각의 성분의 전량이 조건 (X1) 또는 조건 (X2)를 만족시키는 것,
- [0062] (3) 상기 중합성 단량체 성분 (A)가 복수종의 다관능 (메트)아크릴 화합물을 포함하고, 그 굴절률(25℃)이 1.48 내지 1.55의 범위에 있는 것,
- [0063] (4) 상기 복수종의 다관능 (메트)아크릴 화합물이 다관능 방향족 (메트)아크릴레이트와 다관능 지방족 (메트)아크릴레이트의 조합을 포함하는 것,
- [0064] (5) 상기 다관능 방향족 (메트)아크릴레이트가 2,2-비스[(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]프로판 및/또는 2,2-비스[(4-메타크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판이며, 상기 다관능 지방족 (메트)아크릴레이트가 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및/또는 1,6-비스(메타크릴에틸옥시카르보닐아미노)트리메틸헥산인 것,
- [0065] (6) 상기 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)가, 평균 입자 직경 10 내지 1000nm의 무기 1차 입자가 응집되어 이루어지는 응집체와, 각 무기 1차 입자의 표면을 덮음과 함께 각 무기 1차 입자를 서로 결합하는 유기 수지상과, 각 무기 1차 입자의 표면을 덮는 유기 수지상 사이에 형성되고, 수은 압입법으로 측정된 세공 용적(여기서, 세공이란 세공 직경이 1 내지 500nm의 범위인 구멍을 말함)이 0.01 내지 0.30cm³/g인 응집 간극을 포함하는 유기 무기 복합 충전제인 것,
- [0066] (7) 광량 500mW/cm²의 할로겐형 치과용 조사기를 사용하여 30초간 광 조사를 행함으로써 측정되는 경화 심도가 6mm 이상인 것,
- [0067] (8) 두께 1mm의 미경화 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가 0.30 이하이고, 두께 1mm의 경화체 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가 0.33 이상인 것,
- [0068] (9) 두께 0.5mm의 경화체의 하기 식으로 정의되는 확산도 D가 15 이상인 것,
- [0069] $D = ((I(20)/\cos 20^\circ) + (I(70)/\cos 70^\circ)) / (2 \times I(0)) \times 100$
- [0070] (식 중 I(W/sr)는 시료를 투과한 광의 강도를 나타내고, I(0), I(20), I(70)는 광의 입사 방향에 대하여 각각, 0도, 20도, 70도 방향의 광 강도를 나타낸다.)
- [0071] (10) 추가로 착색제 (E)를 포함하고, 두께 1mm의 미경화 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가 0.30 이하이고, 두께 1mm의 경화체 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가 0.55 이하인 것,
- [0072] (11) 광경화성 조성물을 포함하는 치과용 수복 충전제인 것,
- [0073] (12) 치과용 수복 충전제가 어금니부에 형성된 와동의 수복에 사용되는 것

- [0074] 이 적합하다.
- [0075] 또한, 본 발명에 있어서, 중합성 단량체 성분 (A)를 중합하여 얻어지는 중합체의 굴절률이란, 후술하는 실시예에 나타난 바와 같이, 중합성 단량체 성분 (A)를 소정의 조건(와동 내에서의 중합 조건과 거의 동등함)에서 주형 중합하여 얻어지는 두께 0.5mm의 중합체에 대하여, 아베 굴절계를 사용하여 측정되는 값을 의미한다. 즉, 중합성 단량체 성분 (A)가 1종인 경우에는, 해당 중합성 단량체의 단독 중합체 굴절률이며, 중합성 단량체 성분 (A)가 복수종인 경우에는, 이들 복수종의 중합성 단량체의 랜덤 공중합체의 굴절률이다. 또한, 중합 조건은, 치아에 형성된 와동의 충전 수복을 행하는 경우와 동등하게 설정되어 있다.
- [0076] 또한, 굴절률은 특별히 기재하지 않는 한, 25℃에서의 값을 의미한다.

발명의 효과

- [0077] 본 발명의 광경화성 조성물은, 치과 충전 수복 재료로서 사용한 경우, 경화 전에 있어서는 가시광 영역에 있어서의 광의 투과성이 우수하고, 그 때문에 경화 심도가 크다. 따라서, 어금니부의 깊은 와동에 대해서도, 한번의 충전 및 광중합에 의해, 또는 적은 횟수로의 충전 및 광중합의 반복에 의해, 어금니부에 형성된 큰 와동의 수복을 행할 수 있다.
- [0078] 게다가, 이 광경화성 조성물의 경화체는 천연 치아에 가까운 반투명성과 광확산성을 가지고 있으며, 그 외관은 천연 치아의 외관과 조화되어 있으며, 따라서 치과 충전 수복 재료로서 사용한 경우, 심미성을 손상시키지 않고, 어금니부에 형성된 와동을 수복할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0079] 치과 충전 수복 재료로서 사용되는 본 발명의 광경화성 조성물은, 우식 등에 의해 치아에 형성된 와동에 충전되고, 이것을 광경화시킴으로써 치아의 수복을 행하는 것이다. 이 광경화성 조성물은, 중합성 단량체 성분 (A), 평균 입경이 0.07 μ m 이상인 무기 충전제 성분 (B), 평균 입경이 0.5 μ m 이상인 유기 무기 복합 충전제 성분 (C), 및 광중합 개시제 (D)를 필수 성분으로서 포함하고, 이러한 필수 성분에 더하여, 기타 성분이 적절히 함유되어 있고, 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전제 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)가 특정한 조건을 만족시키도록 선택되어 있다.
- [0080] 이하, 각각의 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0081] <중합성 단량체 성분 (A)>
- [0082] 본 발명의 광경화성 조성물에 있어서, 이 성분으로서 사용할 수 있는 중합성 단량체는, 중합성기를 가지고, 광중합 개시제에 의해 중합할 수 있는 유기 화합물이다. 특히, 얻어지는 중합체의 투명성이 높고, 전체 광선 투과율이 85% 이상, 보다 적합하게는 90% 이상의 중합체를 제조할 수 있는 것이다.
- [0083] 이러한 중합성 단량체로서는, 양이온 중합성 단량체나 라디칼 중합성 단량체 등이 대표적이다.
- [0084] 양이온 중합성 단량체로서는, 비닐에테르 화합물, 에폭시 화합물, 옥세탄 화합물, 환상 에테르 화합물, 쌍환상 오르토에스테르 화합물, 환상 아세탈 화합물, 쌍환상 아세탈 화합물, 환상 카르보네이트 화합물 등이 대표적이다.
- [0085] 또한, 라디칼 중합성 단량체로서는, (메트)아크릴계 화합물이 대표적이다.
- [0086] 본 발명에 있어서는, 특히 생체 독성의 낮음이나 중합 활성의 높음의 관점에서 (메트)아크릴계 화합물이 중합성 단량체 성분 (A)로서 최적이다.
- [0087] 본 발명에 있어서, 상기 (메트)아크릴 화합물은 단관능 및 2관능 이상의 다관능의 것(예를 들어, 2관능, 3관능, 4관능의 것)으로 구분할 수 있고, 그것들을 예시하면, 이하와 같다.
- [0088] (A1) 단관능 (메트)아크릴 화합물;
- [0089] 단관능 메타아크릴 화합물은, 산성기를 가지지 않는 것, 산성기를 가지고 있는 것으로 나눌 수 있다.
- [0090] (A1-1) 산성기를 가지지 않는 단관능 (메트)아크릴 화합물의 예
- [0091] 메틸(메트)아크릴레이트

- [0092] 에틸(메트)아크릴레이트
- [0093] n-부틸(메트)아크릴레이트
- [0094] 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트
- [0095] n-라우릴(메트)아크릴레이트
- [0096] n-스테아릴(메트)아크릴레이트
- [0097] 테트라푸르푸릴(메트)아크릴레이트
- [0098] 글리시딜(메트)아크릴레이트
- [0099] 메톡시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0100] 메톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0101] 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0102] 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0103] 에톡시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0104] 에톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0105] 에톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0106] 에톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0107] 페녹시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0108] 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0109] 페녹시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0110] 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트
- [0111] 시클로헥실(메트)아크릴레이트
- [0112] 벤질(메트)아크릴레이트
- [0113] 이소보로닐(메트)아크릴레이트
- [0114] 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트
- [0115] 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트
- [0116] 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트
- [0117] 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트
- [0118] 6-히드록시헥실(메트)아크릴레이트
- [0119] 10-히드록시데실(메트)아크릴레이트
- [0120] 프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트
- [0121] 글리세롤모노(메트)아크릴레이트
- [0122] 에리트리톨모노(메트)아크릴레이트
- [0123] N-메틸올(메트)아크릴아미드
- [0124] N-히드록시에틸(메트)아크릴아미드
- [0125] N, N-(디히드록시에틸)(메트)아크릴아미드
- [0126] (A1-2) 산성기를 가지고 있는 단관능(메트)아크릴 화합물의 예
- [0127] (메트)아크릴산

- [0128] N-(메트)아크릴로일글리신
- [0129] N-(메트)아크릴로일아스파르트산
- [0130] N-(메트)아크릴로일-5-아미노살리실산
- [0131] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸하이드로젠숙시네이트
- [0132] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸하이드로젠프탈레이트
- [0133] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸하이드로젠말레이트
- [0134] 6-(메트)아크릴로일옥시에틸나프탈렌-1,2,6-트리카르복실산
- [0135] 0-(메트)아크릴로일티로신
- [0136] N-(메트)아크릴로일티로신
- [0137] N-(메트)아크릴로일페닐알라닌
- [0138] N-(메트)아크릴로일-p-아미노벤조산
- [0139] N-(메트)아크릴로일-o-아미노벤조산
- [0140] p-비닐벤조산
- [0141] 2-(메트)아크릴로일옥시벤조산
- [0142] 3-(메트)아크릴로일옥시벤조산
- [0143] 4-(메트)아크릴로일옥시벤조산
- [0144] N-(메트)아크릴로일-5-아미노살리실산
- [0145] N-(메트)아크릴로일-4-아미노살리실산
- [0146] 상기한 카르복실기 함유 화합물에 대응하는 산무수물
- [0147] 11-(메트)아크릴로일옥시운데칸-1,1-디카르복실산
- [0148] 10-(메트)아크릴로일옥시데칸-1,1-디카르복실산
- [0149] 12-(메트)아크릴로일옥시도데칸-1,1-디카르복실산
- [0150] 6-(메트)아크릴로일옥시헥산-1,1-디카르복실산
- [0151] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸-3'-메타크릴로일옥시-2'-(3,4-디카르복시벤조일옥시)프로필숙시네이트
- [0152] 4-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)트리멜리테이트안하이드라이드
- [0153] 4-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)트리멜리테이트
- [0154] 4-(메트)아크릴로일옥시에틸트리멜리테이트
- [0155] 4-(메트)아크릴로일옥시부틸트리멜리테이트
- [0156] 4-(메트)아크릴로일옥시헥실트리멜리테이트
- [0157] 4-(메트)아크릴로일옥시데실트리멜리테이트
- [0158] 4-(메트)아크릴로일옥시부틸트리멜리테이트
- [0159] 6-(메트)아크릴로일옥시에틸나프탈렌-1,2,6-트리카르복실산무수물
- [0160] 6-(메트)아크릴로일옥시에틸나프탈렌-2,3,6-트리카르복실산무수물
- [0161] 4-(메트)아크릴로일옥시에틸카르보닐프로피오노일-1,8-나프탈산무수물
- [0162] 4-(메트)아크릴로일옥시에틸나프탈렌-1,8-트리카르복실산무수물
- [0163] 9-(메트)아크릴로일옥시노난-1,1-디카르복실산

- [0164] 13-(메트)아크릴로일옥시트리데칸-1, 1-디카르복실산
- [0165] 11-(메트)아크릴아미드운데칸-1, 1-디카르복실산
- [0166] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸디하이드로젠포스페이트
- [0167] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐하이드로젠포스페이트
- [0168] 10-(메트)아크릴로일옥시데실디하이드로젠포스페이트
- [0169] 6-(메트)아크릴로일옥시헥실디하이드로젠포스페이트
- [0170] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸-2-브로모에틸하이드로젠포스페이트
- [0171] 2-(메트)아크릴아미드에틸디하이드로젠포스페이트
- [0172] 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산
- [0173] 10-술포데실(메트)아크릴레이트
- [0174] 3-(메트)아크릴옥시프로필-3-포스포노프로피오네이트
- [0175] 3-(메트)아크릴옥시프로필포스포노아세테이트
- [0176] 4-(메트)아크릴옥시 부틸-3-포스포노프로피오네이트
- [0177] 4-(메트)아크릴옥시부틸포스포노아세테이트
- [0178] 5-(메트)아크릴옥시펜틸-3-포스포노프로피오네이트
- [0179] 5-(메트)아크릴옥시펜틸포스포노아세테이트
- [0180] 6-(메트)아크릴옥시헥실-3-포스포노프로피오네이트
- [0181] 6-(메트)아크릴옥시헥실포스포노아세테이트
- [0182] 10-(메트)아크릴옥시데실-3-포스포노프로피오네이트
- [0183] 10-(메트)아크릴옥시데실포스포노아세테이트
- [0184] 2-(메트)아크릴옥시에틸-페닐포스포네이트
- [0185] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸포스폰산
- [0186] 10-(메트)아크릴로일옥시데실포스폰산
- [0187] N-(메트)아크릴로일- ω -아미노프로필포스폰산
- [0188] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐하이드로젠포스페이트
- [0189] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸2'-브로모에틸하이드로젠포스페이트
- [0190] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐포스포네이트
- [0191] (A2) 2관능 (메트)아크릴 화합물;
- [0192] 2관능의 (메트)아크릴 화합물은, 방향족기를 갖는 것과 방향족기를 가지지 않는 지방족계의 것으로 크게 나뉜다.
- [0193] (A2-1) 방향족계 2관능 (메트)아크릴 화합물의 예
- [0194] 2,2-비스(메타크릴로일옥시페닐)프로판
- [0195] 2,2-비스(메타크릴로일에톡시페닐)프로판
- [0196] 2,2-비스[4-(3-메타크릴로일옥시)-2-히드록시프로폭시페닐]프로판
- [0197] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시페닐)프로판
- [0198] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판

- [0199] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시디에톡시페닐)프로판
- [0200] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시테트라에톡시페닐)프로판
- [0201] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시펜타에톡시페닐)프로판
- [0202] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시디프로폭시페닐)프로판
- [0203] 2(4-메타크릴로일옥시디에톡시페닐)-2(4-메타크릴로일옥시디에톡시페닐)프로판
- [0204] 2(4-메타크릴로일옥시디에톡시페닐)-2(4-메타크릴로일옥시트리에톡시페닐)프로판
- [0205] 2(4-메타크릴로일옥시디프로폭시페닐)-2-(4-메타크릴로일옥시트리에톡시페닐)프로판
- [0206] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시프로폭시페닐)프로판
- [0207] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시이소프로폭시페닐)프로판
- [0208] 상기 각종 메타크릴 화합물에 대응하는 아크릴 화합물
- [0209] OH기를 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를, 방향족기를 갖는 디이소시아네이트 화합물에 부가하여 얻어지는 디어덕트
- [0210] 또한, OH기를 갖는 메타크릴레이트로서는, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필메타크릴레이트가 대표적이며, 디이소시아네이트로서는, 디이소시아네이트메틸벤젠, 4,4'-디페놀메탄디이소시아네이트가 대표적이다.
- [0211] (A2-2) 지방족계 2관능 (메트)아크릴 화합물의 예
- [0212] 에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0213] 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0214] 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0215] 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0216] 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트
- [0217] 1,3-부탄디올디메타크릴레이트
- [0218] 1,4-부탄디올디메타크릴레이트
- [0219] 1,6-헥산디올디메타크릴레이트
- [0220] 1,2-비스(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로폭시)에틸
- [0221] 1,6-비스(메타크릴에틸옥시카르보닐아미노)트리메틸헥산
- [0222] 상기 각종 메타크릴레이트에 대응하는 아크릴레이트
- [0223] OH기를 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 지방족 디이소시아네이트 화합물에 부가하여 얻어지는 디어덕트
- [0224] 또한, 지방족 디이소시아네이트로서는, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 디이소시아네이트메틸시클로헥산, 이소포론디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트) 등이 대표적이며, OH기를 갖는 메타크릴레이트로서는, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필메타크릴레이트를 예시할 수 있다.
- [0225] 상기는 산성기를 포함하지 않는 것의 예이지만, 산성기를 포함하는 것의 예로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [0226] 1,2-비스(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로폭시)에틸
- [0227] 디(2-메타크릴로일옥시프로필)포스페이트
- [0228] 디[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]하이드로젠포스페이트

- [0229] 디[4-(메트)아크릴로일옥시부틸]하이드로젠포스페이트
- [0230] 디[6-(메트)아크릴로일옥시헥실]하이드로젠포스페이트
- [0231] 디[8-(메트)아크릴로일옥시옥틸]하이드로젠포스페이트
- [0232] 디[9-(메트)아크릴로일옥시노닐]하이드로젠포스페이트
- [0233] 디[10-(메트)아크릴로일옥시데실]하이드로젠포스페이트
- [0234] 1,3-디(메트)아크릴로일옥시프로필-2-디하이드로젠포스페이트
- [0235] (A3) 3관능 (메트)아크릴 화합물;
- [0236] 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트
- [0237] 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트
- [0238] 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트
- [0239] 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트
- [0240] 에톡시화트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트
- [0241] 프로폭시화트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트
- [0242] 트리스(2-(메트)아크릴옥시에틸이소시아누레이트)
- [0243] (A4) 4관능 (메트)아크릴 화합물;
- [0244] 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트
- [0245] 에톡시화펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트
- [0246] 프로폭시화펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트
- [0247] 에톡시화디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트
- [0248] 본 발명에 있어서는, 후술하는 조건 (X1)을 만족시킬 수 있도록, 상술한 각종 중합성 단량체 중 적어도 1종을 선택하고, 중합성 단량체 성분 (A)로서 사용하는 것이다. 이 경우, 중합성기를 적어도 2 이상 포함하는 다관능의 중합성 단량체(예를 들어 전술한 다관능 (메트)아크릴 화합물)의 복수종을 사용하는 것이, 형성되는 경화체의 기계적 특성(예를 들어, 강도나 내수성 등)이나 치질에 대한 접착성 등을 향상시킨다는 점에서 적합하다. 즉, 후술하는 조건 (X1)을 만족시키도록 중합성 단량체를 선택하였다고 해도, 사용되는 중합성 단량체가 단관능의 것뿐인 경우에는, 형성되는 경화체의 기계적 강도가 낮아서, 수복재로서의 성능이 불만족스러워져 버리기 때문이다.
- [0249] 일반적으로, 상기 다관능의 중합성 단량체는, 중합성 단량체 성분 (A)의 60질량% 이상, 특히 70질량% 이상의 비율로 사용하는 것이 좋다.
- [0250] 또한, 본 발명에 있어서는, 상술한 각종 중합성 단량체 이외에도, 예를 들어 일본 특허 공표 제2009-540107호 공보나 W02007/146239호 팸플릿에 개시되어 있는 바와 같은 광개열성을 갖는 중합성 단량체, 또는 일본 특허 공표 제2008-502697호 공보에 개시되어 있는 바와 같은 중합성 대환상 올리고머도 사용할 수 있다. 이러한 중합성 단량체는, 특히 중합 수축을 억제하는 효과가 크다.
- [0251] <무기 충전재 성분 (B)>
- [0252] 무기 충전재 성분 (B)로서는, 후술하는 조건 (X1)을 만족시킬 수 있게 선택되는 한, 치과용 경화성 조성물의 분야에서 공지된 각종 무기 충전재를 사용할 수 있지만, 그 평균 입경은 0.07 μm 이상인 것이 필요하다. 평균 입경이 0.07 μm 미만인 것은, 그 입경이 가시광의 파장보다도 작기 때문에, 굴절률에 구애받지 않고 투명해져, 목적으로 하는 외관이 천연 치아에 조화된 경화체를 얻을 수 없게 되어버리기 때문이다. 또한, 얻어지는 경화체의 기계적 물성을 확보한다는 관점에서는, 무기 충전재의 평균 입경은 0.1 μm 이상인 것이 바람직하다.
- [0253] 또한, 경화성 조성물 중에 균일하게 분산되어, 얻어지는 경화체가 높은 표면 활택성을 나타내고, 심미성을 확보한다는 관점에서, 그의 평균 입경은 5 μm 이하, 특히 3 μm 이하인 것이 바람직하고, 1 μm 이하의 범위에 있는 것이

가장 바람직하다.

- [0254] 또한, 무기 충전재의 평균 입경은, 레이저 회절 산란법 등의 원리에 의한 입도 분포계를 사용하여 측정된 체적 분율로 표시한 메디안 직경의 값을 말한다.
- [0255] 상기와 같은 무기 충전재로서 대표적인 것은, 비금속, 반금속, 전이 금속 또는 그들의 산화물, 복합 산화물, 할로겐화물, 황산염, 또한 이들의 복염 등이며, 이들의 혼합물을 무기 충전재로서 사용할 수도 있다. 적합하게는 규소, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 주석 등의 금속의 산화물이나 복합 산화물이 사용된다. 이들 금속의 복합 산화물로서는, 추가로 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리 금속이나 알칼리 토금속을 포함하는 것이어도 된다.
- [0256] 또한, 무기 충전재의 입자 형상은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 대략 구상 또는 구상의 것이, 경화체의 표면 활택성이 높고, 심미성을 확보하는 데 있어서 바람직하고, 구상의 것이 보다 바람직하다. 또한, 본원 명세서에 있어서, 대략 구상이란 평균 균제도가 0.5 이상인 것을 말하고, 평균 균제도가 0.6 이상인 것을 특히 구상이라고 한다.
- [0257] 본 발명에 있어서, 특히 적합하게 사용되는 무기 충전재는 실리카; 규소를 구성 원소로서 포함하는 복합 산화물; 점토 광물 또는 규산염류(이하, 이들을 실리카계 필러라 칭함)이다. 이들 실리카계 필러는 화학적 안정성이 우수하고, 실란 커플링제 등으로 표면 처리가 용이하다.
- [0258] 이러한 실리카계 필러의 구체에는, 다음과 같다.
- [0259] 실리카로서, 석영, 침강 실리카, 폼드 실리카, 졸겔 실리카 등;
- [0260] 규소를 구성 원소로서 포함하는 복합 산화물로서, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 실리카-바륨옥사이드, 실리카-란타니아, 실리카-알루미나, 실리카-칼시아, 실리카-스트론튬옥사이드, 실리카-마그네시아, 실리카-티타니아-나트륨옥사이드, 실리카-티타니아-칼륨옥사이드, 실리카-지르코니아-나트륨옥사이드, 실리카-지르코니아-칼륨옥사이드, 실리카-알루미나-나트륨옥사이드, 실리카-알루미나-칼륨옥사이드 등;
- [0261] 점토 광물 또는 규산염류로서, 탈크, 몬모릴로나이트, 제올라이트, 규산칼슘 등.
- [0262] 또한, X선 조영성이 양호하다는 점에서, 란타노이드나 이트륨 등의 산화물이나 불화물, 예를 들어 불화이트레튬, 불화이트륨 등도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0263] 또한, 규산염 유리, 플루오로알루미노실리케이트 유리 등의 양이온 용출성 무기 충전재도 사용할 수 있다.
- [0264] 본 발명에 있어서는, 특히 X선 조영성이 우수할 뿐만 아니라, 실리카분의 함유량에 따라서 굴절률을 조정할 수 있고, 특정한 조건을 만족시키는 것이 용이하다는 점에서, 실리카-지르코니아 및 실리카-티타니아로 대표되는 실리카 복합 산화물이, 무기 충전재 성분 (B)의 무기 충전재로서 가장 적합하다.
- [0265] 또한, 상술한 무기 충전재 성분 (B)는, 실란 커플링제 등의 표면 처리제로 표면 처리함으로써, 중합성 단량체와의 친화성을 양호하게 하고, 얻어지는 경화체의 기계적 강도나 내수성을 향상시킬 수 있다. 이러한 실란 커플링제로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [0266] 메틸트리메톡시실란
- [0267] 메틸트리에톡시실란
- [0268] 메틸트리클로로실란
- [0269] 디메틸디클로로실란
- [0270] 트리메틸클로로실란
- [0271] 비닐트리클로로실란
- [0272] 비닐트리에톡시실란
- [0273] 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란
- [0274] γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란
- [0275] γ -클로로프로필트리메톡시실란

- [0276] γ -글리시독시프로필트리메톡시실란
 - [0277] 헥사메틸디실라잔
 - [0278] <유기 무기 복합 충전재 성분 (C)>
 - [0279] 본 발명에 있어서, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)는 무기 충전재 성분 (C1)과 유기 중합체 성분 (C2)를 포함한다.
 - [0280] 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)로서는, 후술하는 조건 (X1)을 만족시킬 수 있게 선택되는 한, 공지된 각종 유기 무기 복합 충전재를 사용할 수 있다.
 - [0281] 얻어지는 경화체가 높은 광확산성을 나타내고, 심미성을 확보하는 관점에서 유기 무기 복합 충전재의 평균 입경은 0.5 μ m 이상일 필요가 있고, 3.0 μ m 이상인 것이 더욱 바람직하고, 5.0 μ m 이상인 것이 가장 바람직하다.
 - [0282] 한편, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 평균 입경이 너무 크면, 단위 질량당 표면적이 감소하고, 경화체의 기계적 강도가 저하되어버린다. 이 관점에서, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 평균 입경은 50 μ m 이하, 특히 30 μ m 이하인 것이 바람직하고, 20 μ m 이하인 것이 가장 바람직하다.
 - [0283] 상기와 같은 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)로서 대표적인 것은, 상기에 예시한 중합성 단량체 성분 (A)로서 사용할 수 있는 중합성 단량체와, 무기 충전재 성분 (B)로서 사용할 수 있는 무기 충전재를 복합화시킨 유기 무기 복합 충전재이다. 즉, 유기 중합체 성분 (C2)로서 중합성 단량체 성분 (A)의 중합체를, 무기 충전재 성분 (C1)로서 무기 충전재 성분 (B)를 포함한 유기 무기 복합 충전재이다. 유기 중합체 성분 (C2)를 얻기 위해 사용할 수 있는 중합성 단량체 및 무기 충전재 성분 (C1)로서 사용할 수 있는 무기 충전재는, 각각 중합성 단량체 성분 (A)의 바람직한 중합성 단량체 및 무기 충전재 성분 (B)의 바람직한 무기 충전재로서 예시되어 있는 것이, 바람직하게 사용된다.
 - [0284] 본 발명에 있어서 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)는 제조 방법이나 세공의 유무에 구애받지 않고 사용할 수 있지만, 경화체의 기계적 강도의 관점에서 W02013/039169에 기재되어 있는, 무기 응집 입자의 표면이 유기 중합체로 피복되어 이루어지고, 또한 세공을 갖는 유기 무기 복합 충전재가 바람직하다.
 - [0285] 세공에 대해서는, 수는 압입법으로 측정하는 구멍 직경 범위가 1 내지 500nm의 세공 용적의 측정에 있어서, 유기 수지상 사이에 형성되는 마이크로 구멍의 용적이 0.01 내지 0.30cm³/g인 응집 간극을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
 - [0286] 또한, 상기 적합한 세공을 형성하기 위해서, 유기 무기 복합 충전재 중의 무기 충전재는 1차 입자 직경이 10 내지 1000nm인 것이 바람직하다.
 - [0287] 유기 무기 복합 충전재의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 대략 구상 또는 구상의 것이 중합 수축 응력 완화의 관점에서 바람직하고, 구상의 것이 보다 바람직하다.
 - [0288] 무기 충전재 및 유기 무기 복합 충전재의 형상 평균 균제도는, 주사형 또는 투과형 전자 현미경을 사용하여 측정된다. 구체적으로는, 무기 충전재 및 유기 무기 복합 충전재의 촬영상을 화상 해석함으로써, 무기 충전재 및 유기 무기 복합 충전재의 최대 길이, 최소 폭으로부터 평균 균제도를 구한다. 전자 현미경에 의한 촬영상으로서, 명암이 명료하고, 입자의 윤곽을 판별할 수 있는 것을 사용한다.
 - [0289] 화상 해석은, 적어도 입자의 최대 길이, 최소 폭의 계측이 가능한, 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 행한다. 무작위로 선택한 100개의 입자에 대하여 상기 방법으로 입자의 최대 길이, 최소 폭을 구하고, 입자의 평균 균제도를 하기 식에 의해 산출한다.
- $$\text{평균 균제도} = \frac{\sum_{i=1}^n B_i / L_i}{n}$$
- [0290]
 - [0291] 상기 식에 있어서, 입자의 수를 (n), i번째 입자의 최대 길이를 긴 직경(Li), 이 긴 직경에 직교하는 방향의 직경을 최소 폭(Bi)이라 정의한다.
 - [0292] 또한, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중에서 차지하는 무기 충전재 성분 (C1)과 유기 중합체 (C2)의 질량 비율은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 유기 무기 복합 충전재의 기계적 강도, 나아가 경화체의 기계적 강도의

관점에서, 무기 충전재 성분 (C1):유기 중합체 (C2)가 70:30 내지 95:5의 범위, 특히 75:25 내지 93:7의 범위에 있는 것이 바람직하고, 80:20 내지 90:10의 범위에 있는 것이 가장 바람직하다.

[0293] 무기 충전재 성분 (C1)과 유기 중합체 (C2)의 중량 비율이 상기 범위를 벗어나, 무기 충전재 성분 (C1)이 많은 경우, 유기 중합체 (C2)가 부족하고, 무기 충전재 성분 (C1)끼리의 결합이 충분히 이루어지지 않아, 기계적 강도가 저하된다. 한편, 무기 충전재 성분 (C1)이 적은 경우, 무기 충전재 성분 (C1)과 비교하여 기계적 강도가 떨어지는 유기 중합체 (C2)가 많아지기 때문에, 기계적 강도가 저하된다.

[0294] 이러한 무기 충전재 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)는, 광경화성 조성물의 점도를 와동예의 충전 작업에 적합한 범위로 하고, 또한 경화 시의 중합 수축을 억제하고, 나아가 얻어지는 경화체의 기계적 특성을 양호한 것으로 하기 위해서, 전술한 중합성 단량체 성분 (A) 100질량부당 총량이 100 내지 1500질량부, 바람직하게는 150 내지 1000질량부, 가장 바람직하게는 170 내지 600질량부의 양으로 사용된다. 즉, 무기 충전재 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 사용량이 너무 적으면, 경화 시의 중합 수축이 커지고, 또한 경화체의 기계적 특성도 낮은 것이 되어버린다. 또한, 무기 충전재 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 사용량이 너무 많으면, 광경화성 조성물의 점도가 너무 높아져, 와동예의 충전 작업이 곤란해져버린다.

[0295] 또한, 광경화성 조성물의 경화체 강도의 관점에서, 무기 충전재 성분 (B)는 일정 이상 함유하고 있을 필요가 있고, 한편으로 광확산성 부여의 관점에서, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)도 일정 이상 함유하고 있을 필요가 있다. 따라서, 무기 충전재 성분 (B)와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 배합 비율(질량)은 9:1 내지 1:9, 바람직하게는 7:3 내지 2:8, 가장 바람직하게는 6:4 내지 3:7의 범위에서 사용된다.

[0296] <중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전재 성분 (B)와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 선택>

[0297] 본 발명에 있어서는, 하기 식 (1a-a 내지 1a-c), (1b-a 내지 1b-d) 및 (1c-a 내지 1c-b);

[0298] $nF-0.015 < nM < nF+0.015$ (1a-a)

[0299] $nPF-0.015 < nM < nPF+0.015$ (1a-b)

[0300] $nPP-0.015 < nM < nPP+0.015$ (1a-c)

[0301] $nF+0.005 < nP < nF+0.050$

[0302] 또는

[0303] $nF-0.050 < nP < nF-0.005$ (1b-a)

[0304] $nPF+0.005 < nP < nPF+0.050$

[0305] 또는

[0306] $nPF-0.050 < nP < nPF-0.005$ (1b-b)

[0307] $nPP+0.005 < nP < nPP+0.050$

[0308] 또는

[0309] $nPP-0.050 < nP < nPP-0.005$ (1b-c)

[0310] $nPF+0.005 < nPP < nPF+0.030$

[0311] 또는

[0312] $nPF-0.030 < nPP < nPF-0.005$ (1b-d)

[0313] $nPF-0.020 < nF < nPF+0.020$ (1c-a)

[0314] $nPP-0.020 < nF < nPP+0.020$ (1c-b)

[0315] (식 중,

[0316] nM은 중합성 단량체 성분 (A)의 25℃에 있어서의 굴절률,

[0317] nP는 중합성 단량체 성분 (A)를 중합하여 얻어지는 중합체의 25℃에 있어서의 굴절률,

[0318] nF는 무기 충전재 성분 (B)의 25℃에 있어서의 굴절률,

- [0319] nPF는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 25℃에 있어서의 굴절률,
- [0320] nPP는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 25℃에 있어서의 굴절률을 나타냄)
- [0321] 로 나타나는 조건 (X1)을 만족시키도록, 전술한 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전재 성분 (B)의 90질량부 이상과 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 90질량부 이상을, 선택할 필요가 있다.
- [0322] 나아가, 하기 식 (2a-a 내지 2a-c), (2b-a 내지 2b-d) 및 (2c-a 내지 2c-b);
- [0323] $nF-0.010 < nM < nF+0.010$ (2a-a)
- [0324] $nPF-0.010 < nM < nPF+0.010$ (2a-b)
- [0325] $nPP-0.010 < nM < nPP+0.010$ (2a-c)
- [0326] $nF+0.010 < nP < nF+0.040$
- [0327] 또는
- [0328] $nF-0.040 < nP < nF-0.010$ (2b-a)
- [0329] $nPF+0.010 < nP < nPF+0.040$
- [0330] 또는
- [0331] $nPF-0.040 < nP < nPF-0.010$ (2b-b)
- [0332] $nPP+0.010 < nP < nPP+0.040$
- [0333] 또는
- [0334] $nPP-0.040 < nP < nPP-0.010$ (2b-c)
- [0335] $nPF+0.010 < nPP < nPF+0.020$
- [0336] 또는
- [0337] $nPF-0.020 < nPP < nPF-0.010$ (2b-d)
- [0338] $nPF-0.015 < nF < nPF+0.015$ (2c-a)
- [0339] $nPP-0.015 < nF < nPP+0.015$ (2c-b)
- [0340] (식 중, nM, nP, nF, nPP 및 nPF는 전술한 바와 같음)
- [0341] 로 나타나는 조건 (X2)를 만족시키도록 선택하는 것이 바람직하다.
- [0342] 즉, 본 발명에서는, 중합성 단량체의 굴절률은, 이것을 중합함으로써 일반적으로 커지는 것을 이용하여, 이하의 (i) 내지 (iii)과 같이, 무기 충전재 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1), 유기 중합체 성분 (C2)를 선택한다. 이에 의해, 충전 수복 작업성을 확보함과 동시에, 와동 내에 형성되는 경화체의 외관을 천연 치아에 가까운 상태로 하고, 천연 치아와의 조화성을 유지하고, 와동의 수복에 의한 심미성의 저하를 방지하는 것에 성공한 것이다.
- [0343] (i) 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF, 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF, 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP가, 중합성 단량체 성분 (A)의 굴절률 nM에 매우 가까운 영역으로 한다(상기 식 (1a-a 내지 1a-c)).
- [0344] (ii) 해당 중합성 단량체 성분 (A)를 소정의 조건에서 중합하여 얻어지는 중합체의 굴절률 nP가 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF, 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF, 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP가 해당 중합성 단량체 성분 (A)를 소정의 조건에서 중합하여 얻어지는 중합체의 굴절률 nP로부터 적절하게 떨어져 있는 영역에 있고, 유기 무기 복합 충전재(C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF가 유기 무기 복합 충전재(C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP로부터 적절하게 떨어져 있는 영역으로 한다(상기 식 (1b-a 내지 1b-d)).
- [0345] (iii) 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF가 유기 무기 복합 충전재(C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP, 및 유기 무기 복합 충전재(C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF가 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률

nF에 매우 가까운 영역으로 한다(상기 식 (1c-a 내지 1c-b)).

[0346] 예를 들어, 상기 조건 (X1)에 있어서의 식 (1a-a 내지 1a-c)는, 재기입하면, 각각 하기 식으로 표시된다.

[0347] $-0.015 < nM - nF < 0.015$ (1a-a')

[0348] $-0.015 < nM - nPF < 0.015$ (1a-b')

[0349] $-0.015 < nM - nPP < 0.015$ (1a-c')

[0350] 이로부터 이해되는 바와 같이, 식 (1a-a')는, 사용되는 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF가, 중합성 단량체 성분 (A)의 굴절률 nM에 매우 가까운 범위 내에 있는 것; 식 (1a-b')는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF가, 중합성 단량체 성분 (A)의 굴절률 nM에 매우 가까운 범위 내에 있는 것; 및 식 (1a-c')는 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP가, 중합성 단량체 성분 (A)의 굴절률 nM에 매우 가까운 범위 내에 있는 것을 나타내고 있다. 이 때문에, 이러한 중합성 단량체 성분 (A), 무기 충전재 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)를 포함하는 광경화성 조성물에서는, 중합성 단량체 성분 (A)와 무기 충전재 성분 (B)의 계면, 중합성 단량체 성분 (A)와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 계면, 및 중합성 단량체 성분 (A)와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 계면에서의 광의 확산 반사나 산란이 매우 작아지고, 그 결과, 광의 투과성이 크고, 큰 경화 심도를 실현할 수 있다.

[0351] 두께 1mm의 미경화 상태에서 측정되는 광경화성 조성물의 콘트라스트 비를 광경화성 조성물의 광투과성의 지표로 하여 사용하면, 경화 심도를 크게 하기 위해서는 광경화성 조성물의 콘트라스트 비는 0.30 이하, 특히 0.28 이하가 바람직하고, 0.26 이하가 가장 바람직하다. 또한, 임상상, 어금니부의 깊은 와저부에서도 충분한 경화성을 얻기 위해서는, 상기 경화 심도는, 임상에서 충전되는 깊이의 2배의 경화 심도가 필요하다고 되어 있다. 구체적으로는, 3mm 이상의 두께로 충전하기 위해서는 6mm 이상의 경화 심도가 요구된다. 보다 바람직하게는, 4mm 이상의 두께로 충전하기 위해서 8mm 이상의 경화 심도가 얻어지는 것이 좋다. 본 발명에서는, 경화성 조성물의 콘트라스트 비를 0.30 이하로 함으로써, 광량 500mW/cm²의 할로겐형 치과용 조사기를 사용하여 30초간 광 조사를 행함으로써 측정되는 경화 심도를 6mm 이상, 특히 8mm 이상, 나아가 10mm 이상으로 할 수 있고, 예를 들어 어금니부에 형성되는 깊은 와동이라도, 그 충전 수복 작업을 단시간에 용이하게 행할 수 있다. 즉, 와동 내의 광경화성 조성물의 충전 및 충전마다 행해지는 광 조사에 의한 경화 작업을, 1회 또는 적은 횟수로 완료시킬 수 있는 것이다.

[0352] 예를 들어, 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF가 상기 식 (1a-a)의 범위 밖이면, 경화 심도가 작아져버려, 어금니부의 깊은 와동에 대하여 몇회라도 충전과 광 조사에 의한 경화 작업을 반복하지 않으면, 해당 와동을 메울 수 없어, 충전 수복 작업의 효율이 매우 낮아져버린다.

[0353] 또한, 상기 조건 (X1)에 있어서의 식 (1b-a 내지 1b-d)는, 재기입하면, 각각 하기 식으로 표시된다.

[0354] $0.005 < |nP - nF| < 0.050$ (1b-a')

[0355] $0.005 < |nP - nPF| < 0.050$ (1b-b')

[0356] $0.005 < |nP - nPP| < 0.050$ (1b-c')

[0357] $0.005 < |nPP - nPF| < 0.030$ (1b-d')

[0358] 이로부터 이해되는 바와 같이, 식 (1b-a 내지 1b-d)는, 사용하는 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF와 중합성 단량체 성분 (A)의 중합체의 굴절률 nP, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF와 중합성 단량체 성분 (A)의 중합체의 굴절률 nP, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP와 중합성 단량체 성분 (A)의 중합체의 굴절률 nP, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF와 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP가 적절하게 떨어져 있는 영역에 있음을 나타내고 있다. 즉, 중합성 단량체 성분 (A)로부터 얻어지는 중합체 자체는, 앞서서도 설명한 바와 같이 광 투과성이 높은 것이지만, 이러한 중합체의 굴절률 nP와 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF 및 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP가 적절하게 이격되어 있다. 그 때문에, 이 광경화성 조성물로부터 얻어지는 경화체에서는, 중합성 단량체 성분 (A)의 중합체와 무기 충전재 성분 (B)의 양자의 계면, 중합성 단량체 성분 (A)의 중합체와 유기 무기 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 양자의 계면, 및 중합성 단량체 성분 (A)의 중합체와 유기 무기 충전재 성분 (C)

중의 유기 중합체 성분 (C2)의 양자의 계면 각각에서의 확산 반사나 산란의 정도가 커진다. 또한, 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF와 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP는, 중합성 단량체 성분 (A)의 중합 전후(광경화성 조성물의 경화 전후)에서 변화가 없기 때문에, 광경화성 조성물의 경화 전 충분한 투명성과 광경화성 조성물의 경화 후의 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)과 유기 중합체 성분 (C2)의 계면에서의 확산 반사나 산란의 정도의 양립이 가능한 차일 필요가 있고, 식 (1b-d)의 관계를 만족시키도록 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)과 유기 중합체 성분 (C2)가 선택된다. 이 결과, 경화 전의 광경화성 조성물은 투명성을 가지고 있지만, 광경화성 조성물의 경화체는 반투명하여 광확산성을 가지고, 그 외관이 천연 치아와 조화되게 된다.

[0359] 두께 1mm의 경화체 상태에서 측정되는 콘트라스트 비를 광경화성 조성물의 경화체의 반투명성의 지표로서 사용하면, 천연 치아와의 반투명성의 조화성을 양호하게 하기 위해서는 경화체의 콘트라스트 비가 0.33 이상, 특히 0.35 이상이 바람직하고, 0.40 이상이 가장 바람직하다. 또한, 광확산성이 높을수록 천연 치아와 수복물의 윤곽을 희미하게 하는 효과가 높아, 천연 치아와의 조화성이 양호해진다. 하기 식으로 정의되는 확산도 D를 광경화성 조성물의 경화체의 광확산성의 지표로 하면, 천연 치아와의 광확산성의 조화성을 양호하게 하기 위해서는 경화체의 확산도 D가 15 이상, 특히 20 이상이 바람직하고, 25 이상이 가장 바람직하다. 하기 식 중 I(W/sr)는 시료를 투과한 광의 강도를 나타내고, I(0), I(20), I(70)는 광의 입사 방향에 대하여 각각, 0도, 20도, 70도 방향의 광의 강도를 나타낸다.

[0360]
$$D = \left(\frac{I(20)}{\cos 20^\circ} + \frac{I(70)}{\cos 70^\circ} \right) / (2 \times I(0)) \times 100$$

[0361] 예를 들어, 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF가 전술한 식 (1b-a)로 나타나는 조건을 만족시키지 못한 경우에는, 굴절률의 차가 작아 얻어지는 경화체가 투명성이 높은 것이 되고, 그 외관이 천연 치아와 조화되지 않아, 심미성을 확보할 수 없게 되어 버린다. 또는 굴절률의 차가 커서 경화체의 반투명성을 확보하였다고 해도, 경화 심도가 작아져, 충전 수복 작업성이 손상되어버린다.

[0362] 또한, 상기 조건 (X1)에 있어서의 식 (1c-a 내지 1c-b)는, 재기입하면, 각각 하기 식으로 표시된다.

[0363]
$$-0.020 < nF - nPF < 0.020 \quad (1c-a')$$

[0364]
$$-0.020 < nF - nPP < 0.020 \quad (1c-b')$$

[0365] 이로부터 이해되는 바와 같이, 식 (1c)는, 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)의 굴절률 nPF의 차, 무기 충전재 성분 (B)의 굴절률 nF와 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 유기 중합체 성분 (C2)의 굴절률 nPP의 차가 매우 가까운 영역에 있음을 나타내고 있다. 이들 굴절률차가 과도하게 크면 상기 식 (1a-a 내지 1a-c)를 만족시켰다고 해도 경화되지 않은 경화성 조성물이 불투명해져 버려, 경화 심도가 작아져 버리는 경우가 있다. 상기 식 (1c-a 내지 1c-b)를 만족시키고 있으면, 이러한 문제를 확실하게 피할 수 있다.

[0366] 그런데, 상술한 중합성 단량체 성분 (A)로서는, 통상 복수종의 중합성 단량체가 사용되고, 그 조합에 의해, 얻어지는 경화체의 기계적 특성(강도나 내수성 등)이나 치질에 대한 접착성이 바람직한 범위로 조정된다. 예를 들어, 앞에서도 설명한 바와 같이, 성분 (A)의 60질량부 이상, 특히 70질량부 이상으로서, 다관능 중합성 단량체가 사용되고, 다관능 중합성 단량체로서도 복수종이 사용되고, 지방족기를 갖는 것, 방향족기를 갖는 것, 산성기를 갖는 것 등이 병용되는 것이 일반적이다.

[0367] 이와 같이, 복수종의 중합성 단량체를 성분 (A)로서 사용하였을 때, 성분 (A)의 굴절률 nM에 대해서는, 후술하는 실시예에서 설명하고 있는 방법에 따라서 실제로 혼합한 중합성 단량체 성분을 측정하여 구하지만, 중합성 단량체의 굴절률 nM에는 가성성(加成性)이 성립하고, 각 중합성 단량체의 굴절률을 양비에 따라서 가산함으로써, 성분 (A)의 굴절률 nM을 구할 수 있다.

[0368] 또한, 복수종의 중합성 단량체를 성분 (A)로서 사용하였을 때, 이 성분 (A)로부터 얻어지는 중합체(즉 공중합체)의 굴절률 nP는, 후술하는 실시예에서 설명하고 있는 방법에 따라서 실제로 중합을 행하여 측정하여 구한다. 그러나, 이 굴절률 nP의 측정을 위한 중합체를 얻기 위한 중합 조건은, 광경화성 조성물을 치아에 형성된 와동 내에 충전시키고, 경화시킬 때의 중합 조건과 거의 동일하고, 각 단량체는 충분히 중합되어 경화체를 이루고 있다. 따라서, 이 중합체(공중합체)의 굴절률 nP에 대해서도 중합성 단량체의 굴절률 nM과 같이, 어느 정도의 가성성이 성립하고, 각 단량체의 중합체에 대하여 측정된 굴절률을 양비에 따라서 가산함으로써, 성분 (A)로부터 얻어지는 중합체로서의 굴절률 nP의 대략의 값을 산출할 수 있으므로, 이것을 이용하여 배합 설계를

할 수 있다.

- [0369] 또한, 무기 충전재 성분 (B)나 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)도, 각각 복수종의 무기 충전재, 유기 무기 복합 충전재를 사용할 수 있다.
- [0370] 그런데, 무기 충전재 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)로서 복수종의 무기 충전재 및 유기 무기 복합 충전재를 사용하는 경우나, 유기 무기 복합 충전재의 무기 충전재 성분 (C1)로서 복수종의 무기 충전재를 사용하는 경우, 무기 충전재간, 유기 무기 복합 충전재의 무기 충전재 성분간, 유기 무기 복합 충전재의 유기 중합체 성분간의 굴절률차가 과도하게 크면, 경화되지 않은 경화성 조성물이 불투명해져버려, 경화 심도가 작아져 버리는 경우가 있다. 이러한 문제를 확실하게 회피하기 위해서, 복수종의 무기 충전재 또는 유기 무기 복합 충전재를 사용하는 경우에는, 각 성분 중, 90질량% 이상이 전술한 조건 (X1)을 만족시킬 필요가 있다. 바람직하게는 95질량% 이상, 가장 바람직하게는 모든 무기 충전재 또는 유기 무기 복합 충전재가, 각각 전술한 조건 (X1)을 만족시키고 있는 것이 좋다.
- [0371] 또한, 전술한 각종 무기 충전재의 굴절률은, 실란 커플링제 등을 사용한 표면 처리에 의해 다소 변동되기 때문에, 굴절률이 기지인 무기 충전재를 사용한 경우에 있어서도, 이것을 표면 처리하여 사용한 경우에는, 실제로 표면 처리된 무기 충전재의 굴절률을 측정해두지 않으면 안된다.
- [0372] 또한, 무기 충전재로서, 또는 유기 무기 복합 충전재 중의 무기 충전재로서, 전술한 양이온 방출성 필터를 사용하는 경우, 굴절률은, 해당 필터 중에 포함되는 양이온이 모두 방출된 상태에서 측정할 필요가 있다. 즉, 이 필터는, 카르복실산기나 인산기 등의 산성기 함유 중합성 단량체 등의 산 성분과 병용되고, 방출되는 양이온에 의해 형성되는 이온 가교의 존재 하에서 중합을 행함으로써, 경화체의 기계적 특성을 향상시킨다는 성질을 가지고 있다. 이 이온의 방출에 의해 굴절률은 변동되고, 게다가, 중합 개시 시에는, 해당 필터로부터 양이온이 방출된 상태에 있다. 따라서, 이러한 양이온 방출성 필터를 사용하는 경우에는, 그 굴절률은, 양이온이 방출된 상태에서 측정할 필요가 있다.
- [0373] 본 발명에 있어서, 중합성 단량체 성분 (A)로서는, 경화체의 물성(기계적 특성이나 치질에 대한 접착성) 조정을 위하여, 일반적으로 복수종의 중합성 단량체가 사용된다. 이 때, 성분 (A)의 굴절률 nM이 바람직하게는 1.46 내지 1.60, 보다 바람직하게는 1.48 내지 1.55의 범위로 되도록, 중합성 단량체의 종류 및 양을 설정하는 것이 바람직하다. 즉, 굴절률 nM을 1.46 내지 1.60의 범위로 설정함으로써, 중합성 단량체 성분 (A)로부터 얻어지는 중합체의 굴절률 nP를, 대략 1.45 내지 1.62의 범위로 설정할 수 있고, 굴절률 nM을 1.48 내지 1.55의 범위로 설정함으로써, 중합성 단량체 성분 (A)로부터 얻어지는 중합체의 굴절률 nP를, 대략 1.47 내지 1.57의 범위로 설정할 수 있다. 그런데, 전술한 무기 충전재 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1) 중, 실리카계 필터, 특히 실리카계 복합 산화물의 굴절률은, 실리카분의 함유량에 따라서 1.46 내지 1.56 정도의 범위가 된다. 즉, 중합성 단량체 성분 (A)의 굴절률을 상기 범위로 설정해둠으로써, 전술한 조건 (X1)을 만족시키도록, 무기 충전재 성분 (B) 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C) 중의 무기 충전재 성분 (C1)을 용이하게 선택할 수 있는 것이다. 즉, 적당한 양의 실리카분을 포함하는 실리카계 복합 산화물(예를 들어 실리카 티타니아 또는 실리카 지르코니아 등)을 사용하면 된다.
- [0374] 또한, 복수종의 중합성 단량체를 사용하여 굴절률 nM을 상기 범위로 조정하기 위해서는, 일반적으로 복수종의 모두를 2관능 (메트)아크릴 화합물 중에서 선택하는 것이, 전술한 조건 (X1)을 만족시키고 동시에, 경화체의 기계적 성질 등을 초과 충전 수복 재료로서 바람직한 것으로 하기 때문에 적합하다. 예를 들어, 3관능 이상의 것의 중합성 단량체는, 경화체의 강도를 높일 수 있기는 하지만, 2관능의 중합성 단량체에 비해 경화 심도가 저하된다. 상세한 것은 분명하지는 않지만, 조사면 가까이에서 단숨에 가교가 진행되고, 저부에 광이 도달하기 어려워지기 때문이라고 추측된다. 또한, 단관능의 중합성 단량체는, 경화체의 강도 저하를 초래하기 쉽다.
- [0375] 또한, 복수종의 2관능 (메트)아크릴 화합물을 선택하는 경우, 특히 방향족계 2관능 (메트)아크릴 화합물과 지방족계 2관능 (메트)아크릴 화합물을 조합하는 것이 바람직하다. 방향족계 2관능 (메트)아크릴 화합물의 사용은, 경화체의 강도를 높이는 데에 유리하지만 비교적 점도가 높고, 지방족계 2관능 (메트)아크릴 화합물은, 비교적 점도가 낮다. 그 때문에, 양자를 조합함으로써, 중합성 단량체 성분의 점도를 조정할 수 있고, 양호한 충전 조작성을 갖는 광경화성 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 산성기 등의 관능기를 갖는 2관능 (메트)아크릴 화합물은, 치질 등에 대한 접착성을 높이는 점에서 유리하고, 이러한 화합물을 상기 방향족계와 지방족계의 조합에 추가하는 것도 적합하다.
- [0376] 또한, 방향족계 2관능 (메트)아크릴 화합물과 지방족계 2관능 (메트)아크릴 화합물을 조합할 때에는, 일반적인

로 방향족계 2관능 (메트)아크릴 화합물의 nM 및 nP는 높고, 지방족계 2관능 (메트)아크릴 화합물의 nM 및 nP는 낮다. 따라서, 이것을 이용하여, 이들 화합물의 배합량을 설정하여, 굴절률 nM 및 nP가 전술한 범위로 되도록 설정할 수 있다.

- [0377] 본 발명에 있어서, 중합성 단량체 성분 (A)로서 사용하는 2관능 (메트)아크릴 화합물로서 특히 바람직한 것으로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [0378] 방향족계 2관능 (메트)아크릴 화합물;
- [0379] 2,2-비스[(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]프로판
- [0380] nM: 1.552
- [0381] nP: 1.570
- [0382] 2,2-비스[(4-메타크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판
- [0383] nM: 1.540
- [0384] nP: 1.567
- [0385] 지방족계 2관능 (메트)아크릴 화합물;
- [0386] 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0387] nM: 1.460
- [0388] nP: 1.510
- [0389] 1,6-비스(메타크릴에틸옥시카르보닐아미노)트리메틸hex산
- [0390] nM: 1.483
- [0391] nP: 1.509
- [0392] <(D) 광중합 개시제>
- [0393] 본 발명의 광경화성 조성물에 있어서, 광중합 개시제 (D)는, 전술한 중합성 단량체 성분 (A)를 광 조사에 의해 중합 경화시키기 위해 배합되는 성분이다. 이 중합 경화를 위해 조사되는 광의 파장은, 통상적으로는 인체에 대한 안전성의 면에서 가시광 영역이며, 따라서 당해 광중합 개시제로서는, 380 내지 500nm(바람직하게는 400 내지 500nm)의 가시광 영역에 여기 흡수 파장 영역, 특히 여기 극대 흡수 파장 영역을 갖는 것이 사용된다.
- [0394] 이러한 광중합 개시제로서는, 사용되는 중합성 단량체 성분 (A)의 중합 기구에 따라서 그 자체에 공지된 것이 선택되고, 예를 들어 전술한 (메트)아크릴 화합물과 같은 라디칼 중합성 단량체에는, 광 라디칼 발생제가 사용된다. 또한, 양이온 중합성의 것에 대해서는, 공지된 광산 발생제가 사용된다.
- [0395] 상기 광 라디칼 발생제의 구체예로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다.
- [0396] α-디케톤류;
- [0397] 캄포퀴논, 1-페닐-1,2-프로판디온 등.
- [0398] 비스아실포스핀옥시드류;
- [0399] 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드,
- [0400] 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드 등.
- [0401] α-아미노알킬페논류;
- [0402] 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,
- [0403] 2-메틸-1-(4-메틸티오 페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온 등.
- [0404] 티타노센류;
- [0405] 비스(η⁵-2,4-시클로펜타디엔-1-일)

- [0406] -비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)티타늄 등의 티타노센 화합물
- [0407] 본 발명에 있어서는, 상기 광 라디칼 발생제 중에서도, 중합 활성의 양호성, 생체에 대한 위해성의 적음 등의 관점에서, α -디케톤류나 비스아실포스핀옥시드류가 바람직하고, 캄포퀴논, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드가 보다 바람직하다. 이와 관련하여, 캄포퀴논의 여기 극대 흡수 파장은 470nm이며, 2,4,6-트리메틸벤조 일디페닐포스핀옥시드의 여기 극대 흡수 파장은 380nm이다.
- [0408] 중합 개시제로서 사용되는 이들 광 라디칼 발생제는, 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 필요에 따라서 복수의 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0409] 이러한 광중합 개시제의 첨가량은 소위 유효량이면 되고, 구체적으로는 중합성 단량체 성분 (A) 100질량부당, 0.01 내지 30질량부, 특히 0.1 내지 5질량부의 비율로 사용된다. 또한, 중합 개시제 자체에 의한 광투과 저해 의 영향을 작게 하여, 큰 경화 심도를 확보하고, 게다가 중합 개시제 자체의 색감에 의한 경화체의 착색에 의한 심미성 저하를 회피한다는 관점에서는, 중합성 단량체 성분 (A) 100질량부당, 0.1 내지 1질량부의 비율로 광중 합 개시제를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0410] 또한, 상기 광중합 개시제에 더하여, 중합 촉진을 위해서, 환원성 화합물을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0411] 이러한 환원성 화합물로서는, 방향족 제3급 아민이 대표적이고, 그 구체에는, 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 다음과 같다.
- [0412] 4-디메틸아미노벤조산,
- [0413] 4-디메틸아미노벤조산에틸,
- [0414] 4-디메틸아미노벤조산라우릴,
- [0415] 3-디메틸아미노벤조산,
- [0416] 3-디메틸아미노벤조산에틸,
- [0417] 디메틸아미노-p-톨루이딘,
- [0418] 디에틸아미노-p-톨루이딘,
- [0419] p-톨릴디에탄올아민.
- [0420] 이들 방향족 제3급 아민 중에서도, 4-디메틸아미노벤조산 및 4-디메틸아미노벤조산에스테르가 적합하다.
- [0421] 이러한 환원성 화합물의 첨가량은, 조합하는 중합성 단량체 성분 (A)나 기타 성분의 종류에 따라라도 상이하지 만, 통상적으로는, 상기 광중합 개시제 1몰당 0.001 내지 20몰, 특히 0.005 내지 10몰의 범위이다.
- [0422] 또한, 광중합 개시제로서 사용되는 광산 발생제로서는, 디아릴요오도늄염 화합물, 술포늄염 화합물, 술포산에스 테르 화합물, 할로메틸 치환-S-트리아진 유도체, 피리디늄염계 화합물 등을 들 수 있고, 특히 디아릴요오도늄염 화합물, 할로메틸 치환-S-트리아진 유도체가 적합하다.
- [0423] 또한, 이러한 광산 발생제를 상술한 광 라디칼 발생제와 병용할 수도 있고, 예를 들어 광 라디칼 발생제 1몰당, 0.001 내지 20몰, 특히 0.005 내지 10몰의 양으로 광산 발생제를 사용할 수 있다.
- [0424] <(E) 착색제>
- [0425] 본 발명의 광경화성 조성물에는, 요구하는 경화체의 색조에 따라서 착색제 (E)를 배합할 수 있다. 즉, 와동 내 에 매립되어 형성되는 경화체를 원하는 외관(예를 들어, 자연스러운 천연 치아의 색조나 화이트닝을 행한 치아 와 같은 새하얀 색조)으로 보이게 조색하기 위해서, 착색제 (E)가 적절히 사용된다.
- [0426] 이러한 착색제는 안료여도 되고, 염료여도 되고, 어느 것이라도 경화체를 원하는 색조로 조정하기 위해서, 적절 히 색이 상이한 것을 병용할 수 있다.
- [0427] 안료로서는, 무기 안료가 대표적이고, 이러한 무기 안료로서는, 산화티타늄, 산화아연, 산화지르코늄, 황화아연, 규산알루미늄, 규산칼슘, 카본 블랙, 산화철, 구리 크로마이트 블랙, 산화크롬 그린, 크롬 그린, 바 이올렛, 크롬 옐로우, 크롬산납, 몰리브덴산납, 티타늄산카드뮴, 니켈티타늄 옐로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 비스무스마나데이트, 카드뮴 옐로우, 카드뮴 레드 등을 예시할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서 무기 안료는 무기 충전제에도 해당한다. 따라서, 무기 안료를 사용하는 경우에는, 무기 안료와 무기 충전제 성분

(C)의 총량의 90질량% 이상이, 전술한 조건 (X1)을 만족시킬 필요가 있다. 단, 후술하는 바와 같이 무기 안료의 배합량은 극미량이므로, 통상 무기 충전제 성분 (C)의 90질량% 이상이, 전술한 조건 (X1)을 만족시키고 있으면, 무기 안료와 무기 충전제 성분 (C)의 총량의 90질량% 이상도, 전술한 조건 (X1)을 만족시키고 있다.

- [0428] 또한, 모노아조 안료, 디아조 안료, 디아조 축합 안료, 페릴렌 안료, 안트라퀴논 안료 등의 유기 안료도 사용할 수 있다.
- [0429] 또한, 염료로서는, KAYASET RED G(닛폰 가야쿠), KAYASET RED B(닛폰 가야쿠) 등의 적색 염료; KAYASET Yellow 2G, KAYASET Yellow GN 등의 황색 염료; KAYASET Blue N, KAYASET Blue G, KAYASET Blue B 등의 청색 염료; 등을 들 수 있다. 구강 내에서의 색조 안정성을 고려하면, 수용성 염료보다도 불수용성 안료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0430] 그런데, 상기 착색제는, 광을 차폐하는 것이며, 당연히 광경화성 조성물의 경화 심도에 영향을 준다. 특히, 깊은 와동의 수복에 있어서 수복부가 어두워져 심미성이 저하되기 때문에, 백색 안료(산화티타늄, 산화아연, 산화지르코늄, 황화아연, 황산바륨, 규산알루미늄 등)가 착색제로서 사용되는 경우가 많지만, 이들 백색 안료는, 특히 광 차폐성이 높고, 경화 심도를 보다 작게 해버린다.
- [0431] 그런데, 본 발명의 광경화성 조성물은, 전술한 조건 (X1)을 만족시키고 있기 때문에, 높은 경화 심도를 나타내고, 따라서 착색제의 사용에 의한 경화 심도의 저하의 영향이 작다. 즉, 착색제를 배합하였다고 해도, 경화체의 색조의 조정 정도가 적은 사용량이면, 충분히 큰 경화 심도를 유지하고 있으며, 깊은 와동의 수복 시에도, 그 충전 수복 작업성은 양호하다. 즉, 본 발명에서는, 착색제가 배합된 경우에 있어서도, 큰 와동에의 광경화성 조성물의 충전 및 광 조사에 의한 경화 작업을 1회 또는 적은 횟수로 행할 수 있고, 충전 수복 작업성의 저하를 유효하게 회피할 수 있다.
- [0432] 또한, 덧붙이면, 본 발명의 광경화성 조성물은, 전술한 조건 (X1)을 만족시키고 있기 때문에, 그 경화체는 적당한 반투명성을 가지고 있다. 이 때문에, 예를 들어 백색 안료를 사용하지 않아도(또는 그 사용량이 적어도), 이 반투명성에 의해 해당 경화체와 천연 치아의 조화성이 확보되어, 우수한 심미성을 나타낸다. 즉, 백색 안료의 사용량을 제로로 또는 적게 할 수 있는 것도, 착색제에 의한 경화 심도의 저하의 억제에 기여하고 있다.
- [0433] 이와 같이, 본 발명에서는 착색제의 사용에 의한 경화 심도의 저하를 억제할 수 있지만, 그 억제의 정도에도 한계가 있다. 이 때문에, 착색제의 배합량은 일정량 이하로 해야 하고, 통상 어금니부에 형성된 깊은 와동의 충전 수복에 적합한 경화 심도를 확보하기 위해서는, 이 치과용 충전 수복 재료에 대하여 두께 1mm로 측정된 콘트라스트 비가 0.30 이하, 특히 0.27 이하가 되는 정도의 양으로, 착색제의 배합량을 억제하는 것이 바람직하고, 착색제의 배합량을 80ppm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0434] 이 콘트라스트 비란, 색차계에 의해 얻어지는 자극값 Y로부터 구해지는 투명성의 척도이며, 흑색 배경에서의 Y값(Yb)과 백색 배경에서의 Y값(Yw)의 비(Yb/Yw)로 표시된다. 즉, 이 콘트라스트 비가 상기 범위보다도 큰 경우에는, 착색제의 배합량이 많아, 이 광경화성 조성물의 경화 심도가 작아져버려, 충전 수복 작업성이 저하되어버린다.
- [0435] 또한, 이 광경화성 조성물에 대하여 두께 1mm의 경화체 상태에서 측정되는 콘트라스트 비가, 0.55 이하, 특히 0.35 내지 0.53의 범위가 되는 정도로, 착색제의 배합량이 조정되어 있는 것이 바람직하고, 착색제의 배합량을 대략 0.001ppm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 즉, 표준적인 천연 치아(앞니 입술측의 에나멜질 부분)의 해당 콘트라스트 비는 0.45 정도라고 한다(Dider Dietschi, DMD, PhD, A New shading concept based on natural tooth color applied to direct composite restorations, Quintessence Int. 2006; 37:91-102). 광경화성 조성물의 경화체의 콘트라스트 비가, 천연 치아의 콘트라스트 비에 가까운 값을 나타낼수록, 천연 치아의 외관의 조화를 도모할 수 있다. 예를 들어, 광경화성 조성물의 경화체의 콘트라스트 비가 상기 범위보다도 높으면, 와동 내(치아의 수복 개소)에 묻혀 있는 경화체의 불투명도가 너무 높고, 주위의 천연 치아로부터 희게 떠 보이기 되어버릴 우려가 있다. 한편, 해당 경화체의 콘트라스트 비가 너무 낮으면, 주위의 천연 치아가 희고, 해당 경화체는 어두워져, 주위와의 외관의 조화가 무너져버릴 우려가 있다.
- [0436] 이와 같이, 본 발명에 있어서, 착색제는, 광경화성 조성물(미경화물)의 콘트라스트 비가 0.20 내지 0.35, 광경화성 조성물의 경화체의 콘트라스트 비가 0.40 내지 0.70의 범위 내로 되는 양으로 배합되는 것이 바람직하고, 이러한 콘트라스트 비의 범위를 만족시키는 착색제의 배합량은, 일반적으로 해당 광경화성 조성물당 0.001 내지 80ppm, 특히 0.01 내지 60ppm, 최적으로는 0.05 내지 40ppm의 범위이다.
- [0437] 또한, 본 발명에 있어서, 착색제로서 안료를 사용하는 경우, 안료의 평균 입도는 통상 약 1 μ m 이하이다. 필요

하다면, 시판되고 있는 안료를 미분쇄에 의해 작은 입경으로 조정할 수 있다. 또한, 다른 성분과의 혼합을 용이하게 하기 위해서, 안료를 분산체 형태로 배합물에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 안료를 반응성 희석제와 같은 저점성 액체에 분산시키거나, 무기 입자와 같은 분체에 분산시키거나 한 마스터 배치로서 사용할 수 있다.

[0438] <기타 성분>

[0439] 본 발명의 광경화성 조성물에는, 경화 심도나 심미성 등을 저해하지 않는 범위에서, 상기 (A) 내지 (E) 성분 외에도, 공지된 다른 첨가제를 배합할 수 있다.

[0440] 예를 들어, 중합 금지제, 자외선 흡수제, 점도 조정제 등을 필요에 따라서 배합할 수 있다.

[0441] 이들을 배합할 때에는, 광경화성 조성물에 관한 두께 1mm의 경화체의 콘트라스트 비가, 0.55 이하, 특히 0.35 내지 0.53의 범위가 되는 정도로, 배합량을 조정하는 것이 바람직하다.

[0442] 또한, 점도 조정제로서는, 예를 들어 입경이 0.07 μ m 미만, 특히 0.05 내지 0.05 μ m의 범위인 미세 필터가 사용되는 경우가 있다. 이러한 미세 필터의 배합량은, 전술한 기계적 강도나 표면 활택성이 손상되지 않도록, 무기 충전제 성분 (B)와 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)의 총계 100질량부당 10질량부 이하, 특히 5질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0443] 상술한 본 발명의 광경화성 조성물은, 일반적으로 상기 각 필수 성분 및 필요에 따라서 각 임의 성분을 소정량 취하여 충분히 혼련하고, 얻어진 페이스트를, 필요에 따라서 감압 하 탈포에 제공하여 기포를 제거함으로써 얻어진다.

[0444] 본 발명의 광경화성 조성물은, 치과용 충전 수복 재료로서 사용하여 어떠한 치아의 수복에도 사용하는 것이 가능하기는 하다. 특히, 어금니부에 형성된 와동의 수복을 위해 적합하게 사용되고, 종래 공지된 충전용 컴퍼짓 레진의 일반적인 사용 방법과 동일하게 사용된다.

[0445] 예를 들어, 수복해야 할 어금니의 와동을 적절한 전처리제나 접촉재로 처리한 후에, 본 발명의 광경화성 조성물을 충전하고, 치아의 형태로 형성한 후에 전용 광 조사기로 강력한 광을 조사하여 중합 경화시킬 수 있다. 즉, 어금니부에 형성되는 와동이 큰 경우에 있어서도, 1회 또는 1회에 가까운 적은 수에 의한 충전 경화에 의해 수복 작업을 행할 수 있고, 특히 I급이나 II급의 깊은 와동의 수복에 적합하다. 나아가, 3 내지 6mm의 깊이의 깊은 와동의 수복에 사용하는 것이 최적이다. 이들 깊은 와동에 대하여, 한번에 중합, 또는 적은 충전과 광중합의 반복 횟수로 수복을 완료할 수 있다.

[0446] 본 발명의 광경화성 조성물이 경화되어 얻어지는 경화체는, 후술하는 방법으로 측정되는 굽힘 강도가 100MPa 이상인 것이 바람직하고, 110MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 120MPa 이상인 것이 특히 바람직하다. 이러한 굽힘 강도는, 본 발명의 광경화성 조성물에 배합되는 무기 충전제 성분 (B)나, 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)의 평균 균제도를 높임으로써 향상시킬 수 있다. 특히, 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)의 평균 균제도를 높임으로써 향상시킬 수 있다. 즉, 대략 구상 또는 구상의 무기 충전제나 유기 무기 복합 충전제를 사용함으로써, 광경화성 조성물이 경화되어 얻어지는 경화체에 있어서 응력 집중을 피할 수 있다.

[0447] 본 발명의 광경화성 조성물이 경화되어 얻어지는 경화체는, 후술하는 방법으로 측정되는 수축 응력이 1.3MPa 이하인 것이 바람직하고, 1.0MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.9MPa 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0448] **실시예**

[0449] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0450] 또한, 이하 실시예 및 비교예에 있어서, 중합성 단량체(또는 복수종의 중합성 단량체를 포함하는 중합성 단량체 성분 (A)의 25 $^{\circ}$ C에 있어서의 굴절률 nM 및 해당 중합성 단량체(또는 중합성 단량체 성분 (A))를 중합하여 얻어지는 중합체의 25 $^{\circ}$ C에서의 굴절률 nP 및 유기 무기 복합 충전제 중의 유기 중합체의 굴절률 nPP, 그리고 무기 충전제의 25 $^{\circ}$ C에서의 굴절률 nF 및 유기 무기 복합 충전제 중의 무기 충전제의 굴절률 nPF는, 이하와 같이 하여 측정하였다.

[0451] <중합성 단량체의 굴절률 nM>

[0452] 사용된 중합성 단량체(또는 중합성 단량체의 혼합물)의 굴절률 nM은, 아베 굴절률계(아타고사제)를 사용하여 25 $^{\circ}$ C의 항온실에서 측정하였다.

[0453] <중합체의 굴절률 nP, 유기 무기 복합 충전제 중의 유기 중합체의 굴절률 nPP>

- [0454] 사용된 중합성 단량체(또는 중합성 단량체의 혼합물)의 중합체의 굴절률 nP는, 와동 내에서의 중합 조건과 거의 동일한 조건에서 중합한 중합체를, 아베 굴절률계(아타고사제)를 사용하여 25℃의 항온실에서 측정하였다.
- [0455] 또한, 유기 무기 복합 충전재 중의 유기 중합체의 굴절률 nPP는, 유기 무기 복합 충전재의 제조에 사용한 중합성 단량체(또는 중합성 단량체의 혼합물)를 와동 내에서의 중합 조건과 거의 동일한 조건에서 중합한 중합체를, 아베 굴절률계(아타고사제)를 사용하여 25℃의 항온실에서 측정하였다.
- [0456] 즉, CQ 0.2질량%, DMBE 0.3질량%, HQME 0.15질량%를 혼합한 균일한 중합성 단량체(또는 중합성 단량체의 혼합물)를, $\phi 7\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 의 구멍을 갖는 형에 넣고, 양면에 폴리에스테르 필름을 압접시켰다. 그 후, 광량 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 할로겐형 치과용 광 조사기(Demetron LC, 사이브론사제)를 사용하여 30초간 광 조사하여 경화시킨 후, 형으로부터 취출하여, 중합성 단량체의 경화체를 제작하였다. 아베 굴절률계(아타고사제)에 경화체를 세팅할 때에 경화체와 측정면을 밀착시킬 목적으로, 시료를 용해시키지 않고, 또한 시료보다도 굴절률이 높은 용매(브로모나프탈렌)를 시료에 적하하여 측정하였다.
- [0457] <무기 충전재의 굴절률 nF, 유기 무기 복합 충전재 중의 무기 충전재의 굴절률 nPF>
- [0458] 사용된 무기 충전재(또는 무기 충전재의 혼합물)의 굴절률 nF는, 아베 굴절률계(아타고사제)를 사용하여 액침법에 의해 측정하였다.
- [0459] 또한, 유기 무기 복합 충전재 중의 무기 충전재의 굴절률 nPF는, 유기 무기 복합 충전재의 제조에 사용한 무기 충전재(또는 무기 충전재의 혼합물)를, 아베 굴절률계(아타고사제)를 사용하여 액침법에 의해 측정하였다.
- [0460] 즉, 25℃의 항온실에 있어서, 100ml 샘플병 내, 무기 충전재(또는 무기 충전재 혼합물) 또는 그 표면 처리물 1g을 무수 톨루엔 50ml 중에 분산시킨다. 이 분산액을 교반기에서 교반하면서 1-브로모톨루엔을 조금씩 적하하고, 분산액이 가장 투명해진 시점의 분산액의 굴절률을 측정하고, 얻어진 값을 무기 충전재의 굴절률로 하였다.
- [0461] 또한, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 사용한 중합성 단량체, 중합 개시제 및 각종 첨가제는 이하와 같다. 또한, 중합성 단량체에 대해서는, 그 굴절률 nM 및 해당 중합성 단량체를 상기와 같이 중합하여 얻어지는 중합체의 굴절률 nP를 함께 나타낸다.
- [0462] [중합성 단량체]
- [0463] bis-GMA;
- [0464] 2,2-비스[(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로필옥시)페닐]프로판
- [0465] nM: 1.552
- [0466] nP: 1.570
- [0467] 3G;
- [0468] 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0469] nM: 1.460
- [0470] nP: 1.510
- [0471] D-2.6E;
- [0472] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판
- [0473] nM: 1.540
- [0474] nP: 1.567
- [0475] UDMA;
- [0476] 1,6-비스(메타크릴에틸옥시카르보닐아미노)트리메틸hex산
- [0477] nM: 1.483
- [0478] nP: 1.509

- [0479] [광중합 개시제]
- [0480] CQ;
- [0481] 캄포퀴논
- [0482] [열 중합 개시제]
- [0483] AIBN;
- [0484] 아조 이소부티로니트릴
- [0485] [환원성 화합물(중합 촉진제)]
- [0486] DMBE;
- [0487] N,N-디메틸p- 벤조산에틸
- [0488] [중합 금지제]
- [0489] HQME;
- [0490] 히드로퀴논 모노메틸에테르
- [0491] [착색제]
- [0492] 산화티타늄(0.25 μ m, 백색 안료)
- [0493] 피그먼트 옐로우 95(황색 안료)
- [0494] 피그먼트 레드 166(적색 안료)
- [0495] 피그먼트 블루 60(청색 안료)
- [0496] [유기 수지 매트릭스의 조제]
- [0497] 상술한 중합성 단량체를, 표 1에 나타내는 질량비로 혼합하여, 실시예 및 비교예에서 사용하는 중합성 단량체 성분 (A)로서 M-1 내지 M-10을 조제하였다.
- [0498] 표 1에는, 전술한 방법으로 측정되는 이 중합성 단량체 성분 (A)의 25℃에 있어서의 굴절률 및 해당 단량체 성분 (A)로부터 얻어지는 중합체의 25℃에서의 굴절률 n_D의 값을 함께 나타내었다.

표 1

	중합성 단량체(질량%)	굴절률 n _M (25℃)	굴절률 n _P (25℃)
M-1	bis-GMA(60)/3G(40)	1.515	1.546
M-2	UDMA(100)	1.483	1.509
M-3	bis-GMA(52)/3G(48)	1.508	1.541
M-4	bis-GMA(30)/D2.6E(40)/3G(30)	1.520	1.551
M-5	bis-GMA(90)/3G(10)	1.543	1.564
M-6	bis-GMA(47)/3G(53)	1.503	1.538
M-7	bis-GMA(70)/D2.6E(20)/3G(10)	1.540	1.563
M-8	bis-GMA(24)/D2.6E(12)/3G(40)/UDMA(24)	1.500	1.531
M-9	bis-GMA(40)/3G(40)/UDMA(20)	1.501	1.534
M-10	bis-GMA(9)/3G(41)/UDMA(50)	1.480	1.515

[0499]

[0500] [무기 충전제 및 유기 무기 복합 충전제 중의 무기 충전제]

[0501] 실시예 및 비교예에 사용하는 무기 충전제 F-1 내지 F-12에 대하여, 그 조성, 입자 형상, 평균 입경 및 25℃에서의 굴절률 n_F를 표 2에 나타내었다.

[0502] 또한, F-4의 불화이테르륨 이외의 각 무기 충전제는, γ-메타크릴로일옥시프로필 메톡시실란으로 표면 처리되어 있으며, 굴절률은 표면 처리된 상태에서의 측정값이 나타나 있다.

표 2

	무기 충전제의 조성(질량%)	형상	평균 1차 입경 [μm]	품질분 nF (25°C)	평균 균계도
F-1	SiO ₂ (79.4)/Zr ₂ O ₃ (19.1)/Na ₂ O(1.5)	구상	0.4	1.521	0.82
F-2	SiO ₂ (79.3)/Zr ₂ O ₃ (18.8)/Na ₂ O(1.9)	부정형	3.2	1.521	0.43
F-3	SiO ₂ (80.4)/Zr ₂ O ₃ (20.2)/Na ₂ O(1.4)	구상	0.7	1.525	0.62
F-4	YF ₃ (순도 99.5% 이상)	대략 구상	0.1	1.550	0.53
F-5	SiO ₂ (72.9)/Zr ₂ O ₃ (25.5)/Na ₂ O(1.6)	구상	0.2	1.542	0.92
F-6	SiO ₂ (73.0)/Zr ₂ O ₃ (25.6)/Na ₂ O(1.4)	부정형	3.0	1.543	0.36
F-7	SiO ₂ (90.8)/Ti ₂ O ₃ (7.9)/Na ₂ O(1.2)	구상	0.3	1.504	0.88
F-8	F-1(90)/F-4(10)	구상/대략 구상	0.4	1.521(90)/1.550(10)	0.79
F-9	F-1(95)/F-4(5)	구상/대략 구상	0.4	1.521(95)/1.550(5)	0.81
F-10	SiO ₂ (81.4)/Zr ₂ O ₃ (18.4)/Na ₂ O(1.2)	구상	0.5	1.515	0.79
F-11	F-1(60)/F-4(10)	구상/대략 구상	0.4	1.521(60)/1.550(40)	0.70
F-12	F-1(40)/F-4(60)	구상/대략 구상	0.4	1.521(40)/1.550(60)	0.65

[0503]

[0504] [유기 무기 복합 충전제]

[0505] 실시예 및 비교예에 사용되는 유기 무기 복합 충전제 CF-1 내지 CF-12에 대하여, 그 조성, 입자 형상 및 평균 입경을 표 3에 나타내었다.

[0506] <CF-1의 조제 방법>

[0507] 100g의 무기 충전제 F-1을 200g의 물에 첨가하고, 순환형 분쇄기 SC 밀(닛본 코크스 고교사제)을 사용하여 이들의 수분산액을 얻었다.

[0508] 한편, 4g(0.016mol)의 γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란과 0.003g의 아세트산을 80g의 물에 첨가하고, 1시간 30분 교반하여, pH 4의 균일한 용액을 얻었다. 이 용액을 상기 무기 충전제 분산액에 첨가하고, 균일해질 때까지 혼합하였다. 그 후, 분산액을 가볍게 혼합하면서, 고속으로 회전하는 디스크 상에 공급하여 분무 건조법에 의해 조립하였다.

- [0509] 분무 건조는, 회전하는 디스크를 구비하고, 원심력으로 분무화하는 분무 건조기 TSR-2W(사카모토 기켄사제)를 사용하여 행하였다. 디스크의 회전 속도는 10000rpm, 건조 분위기 공기의 온도는 200℃였다. 그 후, 분무 건조에 의해 조립되어 얻어진 분체를 60℃, 18시간 진공 건조시키고, 구형상의 응집체를 73g 얻었다.
- [0510] 이어서, 중합성 단량체로서 M-2를 1.78g, 열중합 개시제로서 AIBN을 0.005g, 또한 유기 용매로서 메탄올을 5.0g 혼합한 중합성 단량체 용액(유기 용매 100질량부에 대하여 중합성 단량체 35.6질량부를 함유)에, 상기 응집체 10.0g 침지시켰다. 충분히 교반하고, 이 혼합물이 슬러리상으로 된 것을 확인한 후, 1시간 정치하였다.
- [0511] 상기 혼합물을 로터리 증발기로 옮겼다. 교반 상태에서, 감압도 10헥토파스칼, 가열 조건 40℃(온수 배스를 사용)의 조건 하에서 상기 혼합물을 1시간 건조시키고, 유기 용매를 제거하였다. 유기 용매를 제거하면, 유동성이 높은 분체가 얻어졌다. 이 분체는, 응집성이 확인되지 않았다.
- [0512] 얻어진 분체를, 로터리 증발기에서 교반하면서, 감압도 10헥토파스칼, 가열 조건 100℃(오일 배스 사용)의 조건 하에서 1시간 가열함으로써, 상기 분체 중의 중합성 단량체를 중합 경화시켰다. 이 조작에 의해, 구형상의 응집체의 표면이 유기 중합체로 피복된, 구형상의 유기 무기 복합 충전재를 8.3g 얻었다.
- [0513] <CF-2, CF-4 내지 CF-12의 조제 방법>
- [0514] 유기 중합체 성분 (C1) 및 무기 충전재 성분 (C2)를 표 3에 나타내는 것으로 한 것 이외에는, CF-1과 동일한 방법으로 조제하였다.
- [0515] <CF-3의 조제 방법>
- [0516] 무기 입자 F-1에 100g을 200g의 물에 넣고, 순환형 분쇄기 SC 밀을 사용하여 무기 분체를 분산시킨 분산액을 얻었다.
- [0517] 한편, 4g(0.016mol)의 γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란과 0.003g의 아세트산을 80g의 물에 첨가하고, 1시간 30분 교반하여, pH 4의 균일한 용액을 얻었다. 이 용액을 상기 무기 충전재 분산액에 첨가하고, 균일해질 때까지 혼합하였다. 그 후, 분산액을 가볍게 혼합하면서, 고속으로 회전하는 디스크 상에 공급하여 분무 건조법에 의해 조립하였다. 분무 건조는, 회전하는 디스크를 구비하고, 원심력으로 분무화하는 분무 건조기 TSR-2W(사카모토 기켄사제)를 사용하여 행하였다. 디스크의 회전 속도는 10000rpm, 건조 분위기 공기의 온도는 200℃였다. 그 후, 분무 건조에 의해 조립되어 얻어진 분체를 60℃, 18시간 진공 건조시키고, 구형상의 응집체를 73g 얻었다.
- [0518] 이어서, 상기 응집체 17.0g, 중합성 단량체로서 M-2를 3.0g, 중합 개시제로서 AIBN을 0.017g 각각을 유발에 투입하고, 구형상의 응집체를 해체하면서 혼합하여 페이스트상 혼합물을 조제하였다. 이 페이스트상 혼합물을 감압 하에서 탈포한 후, 100℃에서 30분간 중합 경화시켰다. 경화물을 진동 볼 밀(지르코니아 볼 입경: 05mm)로 분쇄하고, 분쇄물을 체에 걸러냄으로써 입경이 100 μ m 이상인 입자를 제거하여, 부정형의 유기 무기 복합 충전재를 16.2g 얻었다.

표 3

	유기 중합체 성분(C1)	무기 충전제 성분(C2)	중량 비율 (유기 중합체 성분(C1) :무기 충전제 성분(C2))	형상	평균 1차 입경 [μm]	세공 용적 [cm^3/g]	평균 굴절도
CF-1	M-2	F-1	85:15	구상	5.5	0.02	0.89
CF-2	M-2	F-2	75:25	구상	6.1	0.03	0.77
CF-3	M-2	F-1	85:15	부정형	30.3	0.00	0.45
CF-4	M-6	F-4	88:12	구상	12.2	0.12	0.61
CF-5	M-8	F-6	77:23	구상	21.5	0.31	0.88
CF-6	M-10	F-7	96:4	구상	8.8	0.09	0.95
CF-7	M-2	F-8	66:34	구상	5.9	0.07	0.72
CF-8	M-2	F-9	85:15	구상	6.3	0.07	0.91
CF-9	M-6	F-4	85:15	구상	0.7	0.01	0.62
CF-10	M-10	F-10	85:15	구상	7.7	0.09	0.84
CF-11	M-2	F-11	85:15	구상	7.4	0.03	0.85
CF-12	M-2	F-12	85:15	구상	7.6	0.08	0.88

[0519]

[0520] 또한, 실시예 및 비교예에서 조제된 광경화성 조성물의 투명성, 광확산성, 경화 심도, 색조 적합성, 평균 1차 입자 직경, 세공 용적의 측정 방법은, 각각 이하와 같다.

[0521] 광경화성 조성물 및 그 경화체의 투명성(콘트라스트 비);

[0522] 실시예 및 비교예에서 조제된 광경화성 조성물의 페이스트를, 7mm ϕ \times 1mm의 구멍을 갖는 형에 넣고, 양면에 폴리에스테르 필름을 압접시켰다.

[0523] 광경화성 조성물의 페이스트는, 색차계(도표 덴쇼구제, 「TC-1800MKII」)를 사용하여, 배경색 흑색 및 백색으로 측정을 행하고, 3자극값의 Y값(Yb 및 Yw)을, 배경색 흑색 및 백색으로 측정하고, 하기 식에 의해 미경화에서의 콘트라스트 비를 산출하고, 광경화성 조성물의 투명성의 지표로 하였다.

[0524] 또한, 광경화성 조성물의 경화체는, 광량 500mW/cm²의 할로겐형 치과용 광 조사기(Demetron LC, 사이브론사제)로 양면을 30초씩 광 조사하여 경화시킨 후, 경화체를 형으로부터 취출하여, 광경화성 조성물의 페이스트와 동일하게 색차계를 사용하여 측정하였다. 하기 식에 기초하여 콘트라스트 비를 계산하고, 광경화성 조성물의 경화체의 반투명성의 지표로 하였다.

[0525] 또한, 콘트라스트 비는 1에 근접할수록 불투명인 것을 나타내는 투명성의 지표이다.

- [0526] 콘트라스트 비=배경색 흑색의 경우의 Y_b 값/배경색 백색의 경우의 Y_w 값
- [0527] 광확산성;
- [0528] 두께 0.5mm 판의 중앙부에 직경 30mm의 관통 구멍을 형성한 형 프레임에, 광경화성 조성물을 충전하였다. 충분히 광중합을 행하여 광경화성 조성물을 경화시킴으로써, 경화체를 얻었다. 경화체를 형 프레임으로부터 취출하고, 37℃의 수 중에 24시간 침지시켜, 시험편을 얻었다. 이 시험편에 대하여, 고니오포토크미터(무라카미 시키사이 기류즈 겐큐쵸, GP-2000)를 사용하여, 투과광의 광도 분포를 측정하였다. 광확산도 D는 이하의 식을 따라서 계산하였다.
- [0529] $D = \left[\frac{I(20)}{\cos 20^\circ} + \frac{I(70)}{\cos 70^\circ} \right] / (2 \times I(0)) \times 100$
- [0530] 단, 상기 식 중의 $I(0)$, $I(20)$ 및 $I(70)$ 는, 상기 두께 0.5mm의 판상 시험편의 표면에 대하여 수직으로 광을 조사한 경우에 있어서, 광의 입사 방향에 대하여 각각, 0° , 20° 및 70° 의 방향으로 투과한 광 강도를 의미한다.
- [0531] 경화 심도;
- [0532] 실시예 및 비교예에서 조제된 페이스트상의 광경화성 조성물을, $\phi 4\text{mm} \times 10\text{mm}$ 두께의 SUS제 금형에 유입시키고, 50 μm 의 PET 필름으로 위로부터 덮어, 잉여 페이스트를 압출시켰다.
- [0533] 그 후, 광량 500mW/cm²의 할로겐형 치과용 광 조사기(Demetron LC, 사이브론사제)를 사용하여 30초간 광 조사를 행하고, 페이스트를 경화시켰다. 경화체를 취출하고, 미중합 페이스트를 플라스틱 스파툴러로 제거한 후, 경화된 부분의 두께를 마이크로미터로 측정하고, 경화 심도라 하였다.
- [0534] 임상상, 어금니부의 깊은 와저부에서도 충분한 경화성을 얻기 위해서는, 상기 경화 심도는, 임상에서 충전되는 깊이의 2배의 경화 심도가 필요하다고 생각된다. 구체적으로는, 3mm 이상의 두께로 충전하기 위해서는 6mm 이상의 경화 심도가 요구된다. 보다 바람직하게는, 4mm 이상의 두께로 충전하기 위해서 8mm 이상의 경화 심도가 얻어지는 것이 좋다.
- [0535] 색조 적합성 평가;
- [0536] 실시예 및 비교예에서 조제된 페이스트상의 광경화성 조성물을, 모의 와동(4mm ϕ \times 4mm)을 갖는 인공 어금니(가부시키가이샤 닛신사제 A20A-500)에 충전시키고, 광량 500mW/cm²의 할로겐형 치과용 광 조사기(Demetron LC, ESPE사제)를 사용하여 30초간 광 조사를 행하고, 페이스트를 경화시켰다.
- [0537] 얻어진 경화체를 포함하는 시료를 연마재(소플렉스 수퍼파인 3M사제)로 연마를 행하고, 하기 기준에 의거하여 눈으로 보아 색조 적합성을 평가하였다.
- [0538] ◎: 치면과 경화체(광경화성 조성물)와의 경계를 특히 구분하기 힘들고, 색조 적합성이 높다.
- [0539] ○: 치면과 경화체(광경화성 조성물)와의 경계를 구분하기 어렵고, 색조 적합성이 높다.
- [0540] ×: 치면과 경화체(광경화성 조성물)의 경계를 구분할 수 있고, 수복부를 알 수 있다(수복부가 어둡거나, 또는 회계 뚝).
- [0541] 무기 충전재 및 유기 무기 복합 충전재의 평균 1차 입자 직경;
- [0542] 주사 전자 현미경(XL-30S FEG 필립스사제)을 사용하여, 무기 충전재 및 유기 무기 복합 충전재의 사진을 5000 내지 10000배의 배율로 촬영하였다. 화상 해석 소프트웨어(IP-1000PC 아사히 가세이 엔지니어링사제)를 사용하여, 촬영한 화상의 처리를 행하고, 단위 시야 내에 있어서의 1차 입자의 원 상당 직경(입자 직경), 최대 길이, 최소 폭과 입자수를 구하고, 평균 1차 입자 직경을 산출하였다. 관찰 대상의 입자수는 100개 이상으로 하였다.
- [0543] 유기 무기 복합 충전재의 세공 용적;
- [0544] 수은 포로시미터(상품명; 「포어마스터」(PoreMaster), 콰타크로마(Quantachroma)사제)를 사용하였다. 0.2g의 유기 무기 복합 충전재를 측정 셀에 넣어, 세공 용적 분포를 측정하였다. 세공 용적 분포 구멍 직경 1 내지 500nm의 범위의 용적을 적산하여, 세공 용적으로 하였다.
- [0545] 굽힘 강도;

- [0546] 충전기를 사용하여, 치과용 경화성 조성물의 페이스트를 스테인리스제 형 프레임(두께 2mm, 폭 2mm, 길이 25mm)에 충전시켰다. 충전된 페이스트 표면에 폴리프로필렌 시트를 압접시키고, 폴리프로필렌 시트를 통하여 페이스트에 광 조사를 행하였다. 광 조사는 가시광선 조사기 「파워라이트」(상품명; 도꾸야마사제)를 사용하였다. 가시광 조사기의 조사 창을 폴리프로필렌 시트에 밀착시키고, 경화체의 전체에 광이 조사되도록, 장소를 옮겨서 한쪽 면으로부터 각 30초간씩 3회 광 조사하였다. 이어서, 반대 면으로부터도 동일하게 하여 각 30초간씩 3회 광 조사하였다. 이 조작에 의해, 페이스트는 중합되어, 경화체가 얻어졌다.
- [0547] #800의 내수 연마지를 사용하여, 경화체를 2×2×25mm의 각기동형으로 정돈하였다. 이 시료편을 시험기(시마즈 세이사쿠쇼제, 상품명 「오토그래프 AG5000D」)에 장착하고, 지점간 거리 20mm, 크로스헤드 속도 1mm/분의 시험 조건에서, 3점 굽힘 파괴 강도를 측정하였다. 시험편 5개에 대하여 평가하고, 그 평균값을 굽힘 강도로 하였다.
- [0548] 수축 응력;
- [0549] 시험기(시마즈 세이사쿠쇼제, 상품명 「오토그래프 AG5000D」)에 접속한 지그에 있어서, 직경 6mm의 로드 상면에 원업 본드 F 플러스를 도포하여 광 조사 후, 링을 씌우고, 깊이 4mm의 모의 와동으로 하였다. 이 모의 와동에 컴퍼짓 레진을 충전하고, 가시광선 조사기 「파워라이트」(상품명; 도꾸야마사제)를 사용하여, 가시광을 소정 시간 조사하였다. 이 때, 중합 수축에 의해 로드셀을 고정시키는 크로스헤드가 하방으로 이동하려고 하지만, 그 미소 이동을 변위 검출기로 검출하고, 크로스헤드가 이동하지 않도록 자동 제어하였다. 이 때에, 로드셀에 의해 검출되는 힘을 수축 응력이라 하였다.
- [0550] <실시에 1>
- [0551] 중합성 단량체 성분 (A)인 매트릭스 M-1에 대하여,
- [0552] CQ(광중합 개시제): 0.2질량%
- [0553] DMBE(환원성 화합물): 0.3질량%
- [0554] HQME(중합 금지제): 0.15질량%
- [0555] 를 첨가하여 혼합하고, 균일한 조제 모노머 MM-1을 조제하였다.
- [0556] 이어서, 유발에, 성분 (B)로서 무기 충전재 F-1을 100질량부, 성분 (C)로서 유기 무기 복합 충전재 CF-1을 100질량부 칭량하여 취하고, 상기 조제 모노머 MM-1 100.65질량부(중합성 단량체 성분 (A) 100질량부 함유)를 적색 광 하에서 서서히 첨가해가고, 암소에서 충분히 혼련하여 균일한 페이스트를 얻고, 이 페이스트를 감압 하에 탈포하여 기포를 제거하고, 광경화성 조성물을 얻었다.
- [0557] 얻어진 광경화성 조성물에 대하여, 전술한 방법에 기초하여 각 물성을 평가하였다. 광경화성 조성물의 조성을 표 4, 각 성분간의 굴절률차를 표 5, 평가 결과를 표 6에 나타내었다.
- [0558] <실시에 2 내지 14>
- [0559] 중합성 단량체 성분 (A)의 중합성 단량체, 무기 충전재 성분 (B)의 무기 충전재 및 유기 무기 복합 충전재 성분 (C)의 유기 무기 복합 충전재의 종류 및 양을 표 4에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 광경화성 조성물을 조제하고, 각종 물성의 평가를 행하였다. 얻어진 광경화성 조성물의 조성을 표 4, 각 성분간의 굴절률차를 표 5, 평가 결과를 표 6에 나타내었다.

표 4

	중합성 단량체 성분(A)		무기 충전제 성분(B)		무기 무기 복합 충전제 성분(C)		
	배합량 [질량부]	굴절률 (nM)	배합량 [질량부]	굴절률 (nF)	배합량 [질량부]	굴절률 (nPF)	
실시예 1	M-1 (100)	1.515	F-1 (100)	1.521	CF-1 (100)	1.521	1.509
실시예 2	M-1 (100)	1.515	F-2 (100)	1.523	CF-2 (100)	1.523	1.509
실시예 3	M-1 (100)	1.515	F-1 (100)	1.521	CF-3 (100)	1.521	1.509
실시예 4	M-3 (100)	1.508	F-1 (100)	1.521	CF-1 (100)	1.521	1.509
실시예 5	M-4 (100)	1.520	F-1 (100)	1.521	CF-1 (100)	1.521	1.509
실시예 6	M-1 (100)	1.515	F-3 (100)	1.525	CF-1 (100)	1.521	1.509
실시예 7	M-5 (100)	1.543	F-4 (100)	1.550	CF-4 (100)	1.550	1.538
실시예 8	M-7 (100)	1.540	F-5 (100)	1.542	CF-5 (100)	1.543	1.531
실시예 9	M-9 (100)	1.501	F-7 (100)	1.504	CF-6 (100)	1.504	1.515
실시예 10	M-1 (100)	1.515	F-8 (100)	1.521(90) /1.550(10)	CF-7 (100)	1.521(90) /1.550(10)	1.509
실시예 11	M-1 (100)	1.515	F-9 (100)	1.521(95) /1.550(5)	CF-8 (100)	1.521(95) /1.550(5)	1.509
실시예 12	M-7 (100)	1.540	F-5 (150)	1.542	CF-5 (150)	1.543	1.531
실시예 13	M-7 (100)	1.540	F-5 (200)	1.542	CF-5 (200)	1.543	1.531
실시예 14	M-5 (100)	1.543	F-4 (100)	1.550	CF-9 (100)	1.550	1.538

표 5

	nM-nF	nM-nPF	nM-nPP	nF-nF	nF-nPF	nF-nPP	nPP-nPF	nF-nPF	nF-nPP
실시예 1	-0.006	-0.006	0.006	0.025	0.025	0.037	-0.012	0.000	0.012
실시예 2	-0.008	-0.008	0.006	0.023	0.023	0.037	-0.014	0.000	0.014
실시예 3	-0.006	-0.006	0.006	0.025	0.025	0.037	-0.012	0.000	0.012
실시예 4	-0.013	-0.013	-0.001	0.020	0.020	0.032	-0.012	0.000	0.012
실시예 5	-0.001	-0.001	0.011	0.030	0.030	0.042	-0.012	0.000	0.012
실시예 6	-0.010	-0.006	0.006	0.021	0.025	0.037	-0.012	0.004	0.016
실시예 7	-0.007	-0.007	0.005	0.014	0.014	0.026	-0.012	0.000	0.012
실시예 8	-0.002	-0.003	0.009	0.021	0.020	0.032	-0.012	-0.001	0.011
실시예 9	-0.003	-0.003	-0.014	0.030	0.030	0.019	0.011	0.000	-0.011
실시예 10	-0.006	-0.006	0.006	0.025	0.025	0.037	-0.012	0.000	0.012
	/-0.035	/-0.035		/-0.004	/-0.004		/-0.041		/0.041
실시예 11	-0.006	-0.006	0.006	0.025	0.025	0.037	-0.012	0.000	0.012
	/-0.035	/-0.035		/-0.004	/-0.004		/-0.041		/0.041
실시예 12	-0.002	-0.003	0.009	0.021	0.020	0.032	-0.012	-0.001	0.011
실시예 13	-0.002	-0.003	0.009	0.021	0.020	0.032	-0.012	-0.001	0.011
실시예 14	-0.007	-0.007	0.005	0.014	0.014	0.026	-0.012	0.000	0.012

[0561]

표 6

	조성물의 콘트라스트비	경화물의 콘트라스트비	광 확산도	경화 심도 [mm]	색조 적합성	굽힘 강도 [MPa]	수축 응력 [MPa]
실시예1	0.23	0.38	41	9.1	◎	155	0.62
실시예2	0.26	0.38	41	8.5	◎	148	0.81
실시예3	0.22	0.39	41	9.3	◎	108	1.22
실시예4	0.30	0.34	35	6.8	○	153	0.65
실시예5	0.21	0.41	44	10<	◎	154	0.66
실시예6	0.27	0.36	38	8.3	◎	153	0.64
실시예7	0.25	0.33	24	8.9	○	137	0.68
실시예8	0.20	0.35	34	10<	◎	133	0.63
실시예9	0.24	0.35	20	8.8	○	141	0.63
실시예10	0.25	0.38	41	8.8	◎	143	0.66
실시예11	0.23	0.37	41	9.0	◎	144	0.65
실시예12	0.21	0.34	33	10<	○	135	0.63
실시예13	0.21	0.34	32	10<	○	134	0.64
실시예14	0.24	0.34	26	8.7	○	141	0.71

[0562]

[0563]

실시예 1 내지 14의 결과로부터 이해되는 바와 같이, 굴절률 nM, nP 및 nF의 관계가 본 발명에서 규정하는 조건 (X1)을 만족시키고 있으면, 광경화성 조성물의 투명성이 높고, 큰 경화 심도를 얻을 수 있고, 또한 얻어지는 경화체가 적당한 반투명성을 가지고 있으며, 치아와의 색조 적합성이 양호하다. 특히 중합 전의 콘트라스트 비가 0.27 이하인 실시예 1 내지 3, 5 내지 14는 8mm 이상의 특히 큰 경화 심도가 얻어지고, 또한 모두 양호한 색조 적합성을 나타내었다.

[0564]

<비교예 1 내지 5>

[0565]

중합성 단량체 성분 (A)의 중합성 단량체, 무기 충전제 성분 (B)의 무기 충전제 및 유기 무기 복합 충전제 성분 (C)의 유기 무기 복합 충전제의 종류를 표 7에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 광경화성 조성물을 조제하여, 각종 물성의 평가를 행하였다. 얻어진 광경화성 조성물의 조성을 표 7, 각 성분 간의 굴절률차를 표 8, 평가 결과를 표 9에 나타내었다.

표 7

	중합성 단량체 성분(A)			무기 충전제 성분(B)		유기 무기 복합 충전제 성분(C)		
	배합량 [질량부] (100)	굴절률 (nM)	굴절률 (nP)	배합량 [질량부] (100)	굴절률 (nF)	배합량 [질량부] (100)	굴절률 (nPF)	굴절률 (nPP)
비교예 1	M-9 (100)	1.501	1.534	F-1 (100)	1.521	CF-1 (100)	1.521	1.509
비교예 2	M-2 (100)	1.483	1.509	F-5 (100)	1.542	CF-10 (100)	1.515	1.509
비교예 3	M-4 (100)	1.520	1.551	F-5 (100)	1.542	CF-1 (100)	1.521	1.509
비교예 4	M-1 (100)	1.515	1.546	F-11 (100)	1.521(60) /1.550(40)	CF-11 (100)	1.521(60) /1.550(40)	1.509
비교예 5	M-1 (100)	1.515	1.546	F-12 (100)	1.521(40) /1.550(60)	CF-12 (100)	1.521(40) /1.550(60)	1.509

표 8

	nM-nF	nM-nPF	nM-nPP	nP-nF	nP-nPF	nP-nPP	nPP-nPF	nF-nPF	nF-nPP
비교예 1	-0.020	-0.020	-0.008	0.013	0.013	0.025	-0.012	0.000	0.012
비교예 2	-0.059	-0.032	-0.026	-0.033	-0.006	0.000	-0.006	0.027	0.033
비교예 3	-0.022	-0.001	0.011	0.009	0.030	0.042	-0.012	0.021	0.033
비교예 4	-0.006	-0.006	0.006	0.0025	0.025	0.037	-0.012	0	0.012
	/-0.035	/-0.035		/-0.004	/-0.004		/-0.041	/0.041	/0.041
비교예 5	-0.006	-0.006	0.006	0.0025	0.025	0.037	-0.012	0	0.012
	/-0.035	/-0.035		/-0.004	/-0.004		/-0.041		/0.041

[0567]

표 9

	조성물의 콘트라스트비	경화물의 콘트라스트비	광확산도	경화 심도 [mm]	색조 적합성	굽힘 강도 [MPa]	수축 응력 [MPa]
비교예 1	0.34	0.34	23	5.7	×	158	0.63
비교예 2	0.20	0.38	8	10.0	△	142	0.64
비교예 3	0.32	0.39	44	5.9	◎	154	0.63
비교예 4	0.37	0.42	43	5.8	◎	149	0.66
비교예 5	0.42	0.44	43	5.2	◎	143	0.67

[0568]

[0569] 비교예 1 내지 5로부터 이해되는 바와 같이, 굴절률 nM, nP 및 nF의 관계가 본 발명에서 규정하는 조건 (X1)을 만족시키고 있지 않으면, 중합 전의 콘트라스트 비가 0.35 이상이 되어 투명성이 나쁘고, 경화 심도가 작아지거

나, 광확산성이 작아지고, 색조 적합성이 낮은 것이 되었다.

[0570] <실시예 15 내지 18, 참고예 1, 2>

[0571] 실시예 5 및 실시예 8에서 얻어진 광경화성 조성물의 페이스트에 대하여, 표 10에 나타난 착색제를 첨가하여, 암소에서 충분히 혼련하였다. 착색된 페이스트를 감압 하에 탈포하여 기포를 제거하고, 착색제를 포함하는 광경화성 조성물을 얻었다. 첨가한 착색제 중, 백색 안료의 이산화티타늄은 무기 충전재로서 간주되지만, 실시예 15 내지 18, 참고예 1, 2에 있어서는 최대라도 200.0ppm(0.02%)밖에 포함되지 않는다. 실시예 5 및 실시예 8은 100%의 무기 충전재가 조건 (X1)을 만족시키고 있기 때문에, 첨가된 착색제를 고려해도 실시예 15 내지 18, 참고예 1, 2의 무기 충전재 중 90% 이상은 조건 (X1)을 만족시킨다.

[0572] 얻어진 광경화성 조성물에 대하여, 전술한 방법에 기초하여 각 물성을 평가하고, 그 결과를 표 11에 나타내었다.

표 10

	페이스트	(E) 착색제 [ppm]				
		백색 안료	황색 안료	적색 안료	청색 안료	합계
실시예 15	실시예 5	0.0	10.5	3.1	1.4	15.0
실시예 16	실시예 8	0.0	10.1	3.1	1.5	14.7
실시예 17	실시예 5	55.0	10.2	3.2	1.3	69.7
실시예 18	실시예 8	65.0	10.2	3.0	1.4	79.6
참고예 1	실시예 5	140.0	0.0	0.0	0.0	140.0
참고예 2	실시예 8	200.0	0.0	0.0	0.0	200.0

[0573]

표 11

	조성물의 콘트라스트비	경화물의 콘트라스트비	광확산도	경화 심도 [mm]	색조 적합성	굽힘 강도 [MPa]	수축 응력 [MPa]
실시예 15	0.23	0.45	44	10<	◎	155	0.65
실시예 16	0.21	0.41	34	10<	◎	135	0.63
실시예 17	0.29	0.53	43	6.6	◎	157	0.66
실시예 18	0.30	0.52	33	6.4	◎	136	0.63
참고예 1	0.47	0.63	40	2.8	△	161	0.65
참고예 2	0.47	0.59	30	3.1	△	139	0.63

[0574]

[0575] 실시예 15 내지 18의 결과로부터 이해되는 바와 같이, 착색제가 배합되어 있는 광경화성 조성물이라도, 중합 전의 콘트라스트 비가 0.30 이하이면 충분한 경화 심도가 얻어졌다. 또한, 색조 적합성도 양호한 것이었다.

[0576] 한편, 참고예 1, 2의 결과로부터 이해되는 바와 같이, 백색 안료의 함유량이 많고, 중합 전의 콘트라스트 비가 0.30보다 크면, 경화 심도가 작은 것이 되었다. 또한, 경화체의 콘트라스트 비도 크고, 색조 적합성이 낮은 것이었다.