



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월05일

(11) 등록번호 10-2198371

(24) 등록일자 2020년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/04 (2006.01) A61C 13/087 (2006.01)

A61C 13/225 (2017.01) A61C 5/00 (2017.01)

A61C 7/08 (2006.01) A61L 2/23 (2006.01)

C08K 7/18 (2006.01) C08L 1/28 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01) C08L 33/02 (2006.01)

C08L 39/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)

A61C 13/087 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0130227

(22) 출원일자 2019년10월18일

심사청구일자 2019년10월18일

(56) 선행기술조사문헌

ELSEVIER*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

최성환

서울특별시 서대문구 연세로 50-1(신촌동, 연세대학교 치과대학)

권재성

서울특별시 서대문구 연세로 50-1(신촌동, 연세대학교 치과대학)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인인벤싱크

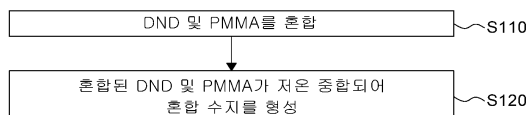
심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 치과용 조성물 및 이를 포함하는 치과 교정술 장치 제조 방법

(57) 요약

본 명세서에서는 DND 및 PMMA를 포함하는 치과용 조성물이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61C 13/2255 (2013.01)
A61C 5/007 (2020.05)
A61C 7/08 (2013.01)
A61L 2/23 (2013.01)
C08K 7/18 (2013.01)
C08L 1/284 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)
C08L 33/12 (2013.01)
C08L 39/06 (2013.01)

(72) 발명자

만갈

서울특별시 서대문구 연세로 50-1(신촌동, 연세대학교 치과대학)

김지영

서울특별시 서대문구 연세로 50-1(신촌동, 연세대학교 치과대학)

(56) 선행기술조사문헌

KR100854958 B1*
 KR1020180087204 A*
 KR1020050106363 A
 JP2011178807 A
 KR1020120114631 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019021108
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진연구자지원사업
연구과제명	프비터 이온을 이용한 치과생체재료의 단백질 부착 및 바이오필름 생성 억제 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	과학기술정보통신부
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

DND (detonation nanodiamond) 및 PMMA (poly methyl methacrylate)를 포함하고,
 상기 DND의 함량은,
 치과용 조성물 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %를 가지고,
 박테리아 노출 24시간 이후, 상기 치과용 조성물에서의 박테리아의 밀도는,
 상기 DND를 포함하지 않고 PMMA로만 이루어진 조성물에 대하여 100 배 내지 200 배 낮은 수준인, 치과용 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 DND의 입자 크기는,
 2.5 내지 5.5 nm 인, 치과용 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 DND는,
 무수 (anhydrous)의 구형을 가지는, 치과용 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 PMMA는,
 3차 아민을 포함하는, 치과용 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서,
 상기 3차 아민을 통해 상기 PMMA는,
 개시제와 결합하여 자유기를 생성하여 자가중합반응이 이루어지는, 치과용 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,
 상기 PMMA의 함량은,
 상기 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 99.5 내지 99.9 wt %를 갖는, 치과용 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 치과용 조성물의 굽힘 강도는,
72 내지 92 MPa 수준인, 치과용 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,
상기 치과용 조성물의 탄성 계수는,
2,240 내지 2,510 MPa 수준인, 치과용 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,
상기 치과용 조성물의 경도는,
12 내지 17 kg/mm² 수준인, 치과용 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서,
상기 박테리아는,
칸디다균(*Candida albicans*), 액티노마이세스 나이슬룬디(*Actinomyces naeslundii*), 베일로넬라 파르불라(*Veillonella parvula*), 스트렙토코커스 소브리누스(*Streptococcus sobrinus*), 스트렙토코커스 상기스(*Streptococcus sanguis*), 스트렙토코커스 미티스(*Streptococcus mitior*), 락토바실러스 카제이(*Lactobacillus casei*), 락토바실러스 아시도필루스(*Lactobacillus acidophilus*), 액티노마이세스 비스코서스(*Actinomyces viscosus*) 및 액티노마이세스 네슬룬디(*Actinomyces naeslundii*) 로 이루어진 그룹 중 적어도 하나인, 치과용 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1항에 있어서,
미생물 용액 노출 48시간 이후, 상기 치과용 조성물 상의 바이오필름의 두께는,
상기 DND를 포함하지 않고 PMMA로만 이루어진 조성물에 대하여 1.2 배 내지 2 배 낮은 수준인, 치과용 조성물.

청구항 14

제 13항에 있어서,
상기 바이오필름의 바이오매스 밀도는,
상기 DND를 포함하지 않고 PMMA로만 이루어진 조성물에 대하여 1.2 배 내지 2 배 낮은 수준인, 치과용 조성물.

청구항 15

제 1항에 있어서,
안정화제, 난연제, 대전방지제, 연화제, 강화제, 충전제, 형광 증백제, 윤활제, 함입 감소제, 증축제 촉매, 소포제, 유화제, 증점제, 및 향료로 이루어진 그룹 중 적어도 하나를 더 포함하는, 치과용 조성물.

청구항 16

제 1항에 있어서,
하이드록시프로필 메틸셀룰로스(*Hydroxypropyl Methylcellulose*), 하이드록시에틸 셀룰로스(*Hydroxyethyl*

Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로스 (Hydroxypropyl Cellulose), 폴리비닐 알코올 (Polyvinyl Alcohol), 폴리비닐 피롤리돈 (Polyvinyl Pyrrolidone), 카보머 (Carbomer), 및 초산 비닐 수지 (Polyvinyl Acetate) 로 이루어진 그룹 중 적어도 하나의 접착성 물질을 더 포함하는, 치과용 조성물.

청구항 17

제 1 항, 제 3 항 내지 제 11 항 및 제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 기재된 치과용 조성물을 포함하는, 치과 교정술 장치.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 치과 교정술 장치는,

가철성 교정장치, 의치, 국소의치, 마우스피스, 교합안정장치 및 나이트 가드로 이루어진 그룹 중 적어도 하나인, 치과 교정술 장치.

청구항 19

치과용 조성물 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %의 DND 분말을 MMA (methylmethacrylate) 액체에 혼합시키는 단계;

상기 DND 분말이 혼합된 MMA 액체 및 PMMA 분말을 혼합시키는 단계;

상기 DND 분말이 혼합된 MMA 액체 및 PMMA 분말이 저온 중합되어 혼합 수지를 형성하는 단계, 및

상기 혼합 수지를 탄화 규소 사포로 연마하는 단계를 포함하는, 치과 교정술 장치 제조 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 DND 분말을 MMA 액체에 혼합시키는 단계는,

상기 DND 분말을 MMA 액체에 첨가하는 단계;

상기 DND 분말이 첨가된 MMA 액체를 15분간 교반하여 혼합하는 단계;

교반이 끝난 상기 액체를 15분간 초음파 처리하는 단계, 및

초음파 처리가 끝난 상기 액체를 10분간 교반하며 냉각시키는 단계를 포함하는, 치과 교정술 장치 제조 방법.

청구항 21

제 19항에 있어서,

상기 DND 분말이 혼합된 MMA 액체 및 PMMA 분말을 혼합시키는 단계는,

상기 DND 분말이 혼합된 MMA 액체 1.5에 대하여 상기 PMMA 분말이 2.5 비율로 혼합시키는 단계를 포함하는, 치과 교정술 장치 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치과용 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 교정 치료에 이용되는 치과 교정술 장치에 적용되어 향상된 기계적 특성 및 항균 효과를 제공할 수 있는 치과용 조성물 및 이를 포함하는 치과 교정술 장치 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 안모 개선에 대한 관심이 증가하면서 교정 치료에 대한 요구가 증가하고 있다. 이에 따라, 상악 또는 하악 악궁에 탈착이 가능하게 장착되어 치아의 이동 및 치아의 위치 유지 등의 기능을 하는 치과 교정술 장치인,

가철성 교정장치, 리테이너 (retainer), 및 턱관절 장애의 치료를 위한 교합안정장치 (occlusal splint)를 착용하는 환자의 빈도 또한 증가하고 있다.

- [0003] 이러한, 치과 교정술 장치의 소재는 찬 음식 및 더운 음식 등에 의한 온도 변화, 산성 및 알칼리성 음식 등에 의한 산도 변화 및 저작하는 힘에 의한 압력 변화가 심하고, 항상 타액에 젖어있는 사람 구강의 특성에 견딜 수 있는 내구성을 가져야 한다.
- [0004] 나아가, 치과 교정술 장치는 대부분 최소 1년 이상 착용되어, 브러쉬질과 같은 기계적 세척이 무시되면 세균성 플라그 (bacterial plaque) 및 치석이 부착될 수 있다. 또한, 습한 구강 내 환경으로 인해 바이오필름 (biofilm)이 쉽게 형성될 수 있으며, 형성된 바이오필름은 박테리아 및 곰팡이의 응집 형성을 더 야기시킬 수 있다.
- [0005] 이에, 구강 내의 온도, 산도, 압력 및 습도 변화 등에 견딜수 있는 적절한 단단함을 구비하고, 박테리아 및 곰팡이의 번식이 어려우며, 인체에 대한 알레르기 및 내분비 교란과 같은 악영향을 끼치는 물질에 대한 용출이 없는 안정성 높은 소재가 요구되고 있다.
- [0006] 발명의 배경이 되는 기술은 본 발명에 대한 이해를 보다 용이하게 하기 위해 작성되었다. 발명의 배경이 되는 기술에 기재된 사항들이 선행기술로 존재한다고 인정하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 치과 교정술 장치에는 취급 용이성, 기계적 특성 및 저렴한 비용으로 인해 폴리메틸메타크릴레이트 (poly methyl methacrylate, PMMA) 같은 아크릴계 고분자, 폴리카보네이트 (poly carbonate, PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET) 등과 같은 수지가 사용되고 있다. 특히, 이중 PMMA가 가장 널리 쓰이고 있다.
- [0008] PMMA는 내마모성, 내화학성, 내열성과 같은 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 유해성분의 용출이 거의 없기 때문에 생체 친화성이 우수하여 치과용을 비롯한 의료용 재료로 널리 이용되고 있다. 그러나, PMMA는 중합 시 발생한 기포 등으로 인해 표면이 거칠어질 수 있다. 이러한, PMMA의 표면 거칠음은 치은 조직면과의 상시적이며 긴밀한 접촉관계를 가지는 치과 교정술 장치 내면 상에 세균부착 및 바이오필름 형성이 쉽게 유발될 수 있으며, 이로 인해 만성 염증상태인 의치 구내염을 야기할 수 있으므로, 항균성이 낮다는 문제점이 있다.
- [0009] 나아가, PMMA는 중합 반응의 방식에 따라 열중합형, 광중합형 및 자가중합형으로 나뉜다. 열중합형 PMMA는 외부에서 부가적으로 추가되는 열에 의하여 과산화벤조일 (benzoyl peroxide)의 이중 결합이 파괴면서, 생성된 자유기 (free radical)들이 단량체와 결합하는 방식이다. 반면에, 자가중합형 PMMA는 외부 조건의 자극 없이 실온에서도 단량체에 포함된 3차 아민에 의해 과산화벤조일의 결합이 파괴되면서 자유기를 형성해 반응하는 방식이다. 이러한, 자가중합형 PMMA는 치과 교정술 장치의 제작 시 주로 사용된다. 자가중합형 PMMA는 열중합형 PMMA에 비해 중합 수축률이 적고, 구강 내 적합률이 높으며, 중합 반응 시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 자가중합형 PMMA는 열중합형 PMMA에 비해 중합도가 완전하지 못하여, 기계적 강도 및 구강 내 변색 등의 한계를 가지고 있다.
- [0010] 이상의 문제점을 해결하기 위해, 내구성 및 항균성이 증진되어 보다 나은 교정 치료 예후를 제공할 수 있는 치과용 조성물의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.
- [0011] 종래의 자가중합형 PMMA를 포함하는 치과용 조성물이 갖는 문제점을 해결하기 위한 방안으로, PMMA와 함께 금속 산화물 (알루미늄, 은, 지르코늄, 티타늄) 및 섬유 (유리, 아라미드, 탄소 흑연 섬유)와 같은 물질이 함유된 복합 수지로 이루어진 치과용 조성물의 이용이 제안되었다.
- [0012] 그러나, 종래의 복합 수지로는 여전히 치과 교정술 장치의 충분한 교정력, 결속력 및 항균성을 가지기에는 부족하여, 보다 높은 교정력, 결속력 및 항균성을 가지고, 장시간 사용 가능하도록 내구성을 가진 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치가 요구되고 있다.
- [0013] 한편, 본 발명의 발명자들은, 상기와 같은 치과용 조성물로서의 자가중합형 PMMA가 갖는 한계를 극복하기 위해, 병원성 박테리아의 감염을 방지하는 항균 활성의 증진의 필요성에 대하여 인지할 수 있었다.
- [0014] 이에, 본 발명의 발명자들은 자가중합형 PMMA와 같은 치과용 조성물과 함께 치과 교정술 장치에 적용되어 박테

리아에 의한 감염을 효과적으로 방지할 수 있는 새로운 치과용 조성물에 대하여 연구 개발하였다.

- [0015] 그 결과, 본 발명의 발명자들은, 나노 입자의 물질을 충전제 (filler)로서 PMMA와 함께 이용할 경우, PMMA를 단독으로 이용했을 때 보다 표면 단백질 및 박테리아 흡착의 차단 효과 및 기계적 특성이 증가한 것을 발견하기에 이르렀다.
- [0016] 보다 구체적으로, 본 발명의 발명자들은 나노 입자 물질 중, DND (detonation nanodiamond)가 첨가된 치과용 조성물에 대하여, DND 충전제와 PMMA 중합체 사이의 균일한 분산으로 인한 결합 형성 및 상호 작용이 치과용 조성물의 기계적 특성 및 친수성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 이에, 본 발명의 발명자들은, DND가 첨가된 치과용 조성물에 대하여 기계적 특성인, 강도, 탄성 계수 및 경도의 향상, 나아가, 방오 효과로 인한 항균성 향상까지 기대할 수 있었다.
- [0017] 이에, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, DND 및 PMMA를 포함하는, 치과용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치를 제공하는 것이다.
- [0019] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, DND 및 PMMA를 포함하는, 치과용 조성물이 제공된다.
- [0022] 본 명세서에서 사용되는 용어, "DND (detonation nanodiamond, DND)"는 순간적인 고온 고압의 폭발법에 의하여 생성된 원료 나노 다이아몬드 물질로서, 전통적인 나노 다이아몬드와는 구조 및 특성이 다르다. 정제된 고체 상태의 DND는 불규칙적인 입자 형태로 존재하며, 구형의 응집된 탄소 및 다이아몬드로 구성되어 있다. 이러한, DND는 금속 매트릭스에 혼입하면 금속의 기계적 특성이 향상될 수 있다. 나아가, DND는 생체내에서 독성이 거의 없고, 구조체의 안정성으로 인하여 생체 적합성을 갖는 것으로 알려져 있다. 이에, DND는 치과용 조성물 (composite materials), 교정용 시멘트 (orthodontic cement), 및 치아 접착제 (dentin bonding agents)의 용도로 이용될 수 있다.
- [0023] 이때, 폭발법에 의하여 생성된 나노 다이아몬드는 2 내지 5 nm 크기의 다이아몬드가 응집체로 형성될 수 있으며, 폭발법이 아닌 다른 방법에 의해서는 100 nm 이하의 크기를 가진 나노 다이아몬드가 생성되기 어려울 수 있다. 이러한, 나노 다이아몬드는 나노스케일이므로 매우 넓은 비표면적을 가지며, 넓은 비표면적으로 인한 고분자 수지와의 활발한 상호 작용으로 새로운 물성이 나타나게 된다.
- [0024] 이에, PMMA와 활발한 상호 작용으로 PMMA의 물성을 향상시킬 수 있는 DND의 입자 크기는 2.5 내지 5.5 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 또한, DND의 형태는 무수(anhydrous)의 구형일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, PMMA는 3차 아민을 포함할 수 있으며, 3차 아민을 통해서 PMMA는 개시제와의 결합 즉, 과산화벤조일의 결합이 파괴되면서 자유기를 생성하여 자가중합반응을 형성할 수 있다. 이때, 자가중합반응은 추가적인 외부 조건의 자극이 필요한 열중합 및 광중합과는 달리, 외부 조건의 자극 없이 내부에서 일어난 화학 반응으로 중합 반응이 이루어지는 것을 의미한다.
- [0027] 이때, PMMA는 높은 심미성, 화학 및 물리적 안정성, 상대적으로 낮은 독성 및 저렴한 가격 등으로 인하여 치과용 조성물로서 우수한 장점을 가지고 있는 유기 분자이다. 그러나, 이러한, PMMA의 자체 물성만으로는 저작압 등에 견딜 수 있는 정도의 충분한 경도, 강도, 내마모성 및 항균성을 갖지 못한다. 보다 구체적으로, PMMA는 중량체 (polymer)와 단량체 (monomer)인 MMA가 합쳐져서 중합되는 형태로, 중합과정 중에 기포가 많이 발생하며, 이러한 기포는 박테리아의 서식지가 될 수 있으므로 치과 교정술 장치의 상태가 불량하게 될 수 있다. 이에, DND가 PMMA에 충전제로 사용될 경우, 전술한 PMMA의 한계가 극복될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른, DND의 함량은 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %일 수 있다. 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 PMMA의 함량은 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 99.5 내지 99.9 wt %일 수 있다. 예를 들어, 전체 질량에 대하여

0.1 내지 0.5 wt %의 DND를 함유하는 치과용 조성물의 경우, PMMA를 단독으로 이용하거나, 본 발명의 DND 함량에 대하여 미만 또는 초과로 함유했을 때 보다 기계적 특성 및 항균성의 효과가 극대화될 수 있다.

- [0029] 보다 구체적으로, DND 충전제와 PMMA 중합체 사이의 균일한 분산으로 인한 결합 형성 및 상호 작용으로 기계적 특성 즉, 굽힘 강도, 탄성 계수, 경도 및 친수성이 보다 효과적으로 개선될 수 있다. 이때, 친수성의 증가는 안정적인 수화 셸을 형성하고, 이로 인하여 비특이적 단백질 접착 및 박테리아 흡착을 차단하는 우수한 생물 부착 방지 효과 즉, 방오 효과를 제공할 수 있다. 이에, 미생물의 증식을 저해시킬 수 있는 항균성 효과가 향상될 수 있다.
- [0030] 그러나, 전체 질량에 대하여 0.5 wt % 초과 DND를 함유하는 치과용 조성물의 경우, DND의 입자간 상호인력이 강해짐에 따라 DND가 치과용 조성물 내에 균일하게 분산되지 못하고 응집체가 형성될 수 있다. 따라서, DND의 응집으로 인하여 PMMA와의 결합 형성 및 상호 작용이 불안정할 수 있어, PMMA를 단독으로 이용되는 경우보다 낮은 기계적 특성 및 항균성이 나타날 수 있다. 이에, 전체 질량에 대하여 0.5 wt % 초과 DND를 함유하는 치과용 조성물은 치과용 조성물로서 부적합할 수 있다. 나아가, 0.1 wt % 미만의 DND를 함유하는 치과용 조성물의 경우, DND의 작용이 발휘되기에 충분하지 못한 양일 수 있으므로, 기계적 특성 및 항균성이 향상되지 않을 수 있다.
- [0031] 그러나, DND 및 PMMA의 함량은, 이에 제한되는 것은 아니며, 치과용 조성물의 함유로 달성하고자 하는 반응의 종류와 정도, 함유 대상이 되는 물질의 종류, 개체의 교정 여부, 치아 상태, 연령, 체중, 일반적인 건강 상태, 질병의 증세나 정도, 성별, 식이, 배설 및 해당 개체에 동시 또는 다른 시기에 함께 사용되는 약물 기타 조성물의 성분 등을 비롯한 여러 인자 및 의약 분야에서 잘 알려진 유사 인자에 따라 다양해질 수 있다. 나아가, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 목적하는 치과용 조성물 형성에 효과적인, DND 및 PMMA 함량을 용이하게 결정하고 함유할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, DND 및 PMMA를 포함하는 치과용 조성물은, 칸디다균 (*Candida albicans*), 액티노마이세스 나이슬룬디 (*Actinomyces naeslundii*), 베일로넬라 파르불라 (*Veillonella parvula*), 스트렙토코커스 소브리누스 (*Streptococcus sobrinus*), 스트렙토코커스 상기스 (*Streptococcus sanguis*), 스트렙토코커스 미티스 (*Streptococcus mitior*), 락토바실러스 카제이 (*Lactobacillus casei*), 락토바실러스 아시도필루스 (*Lactobacillus acidophilus*), 액티노마이세스 비스코서스 (*Actinomyces viscosus*) 및 액티노마이세스 네슬룬디 (*Actinomyces naeslundii*) 같은 구강 내에서 감염을 유도하는 박테리아에 대한 생물 부착을 방지하는 방오 효과를 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 전술한 박테리아 노출 24시간 이후, 본 발명의 치과용 조성물에 대한 박테리아의 밀도는 DND를 포함하지 않고 PMMA로만 이루어진 조성물에 대하여 100 배 내지 200 배 낮은 수준일 수 있다.
- [0034] 이때, DND는 비특이적 단백질 반발성으로 생물 부착 방지성을 가질 수 있어, 치과용 조성물에 적용될 경우 전술한 박테리아의 부착이 저해될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 미생물 용액 48시간 이후, 치과용 조성물 상의 바이오필름의 두께는 DND를 포함하지 않고 PMMA로만 이루어진 조성물에 대하여 1.2 배 내지 2 배 낮은 수준일 수 있다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 용어, "바이오필름 (biofilm)"은 치아 및 치과용 치과 교정술 장치의 표면에 형성된 단백질, 곰팡이 및 박테리아 등으로 이루어진 군집을 의미할 수 있다. 이러한 바이오필름은 구강 내의 일정한 온도 및 습도와 박테리아의 영양이 되는 음식물 찌꺼기로 인해 계속 성장하여 두꺼워질 수 있다. 두꺼워진 바이오필름은 독성 물질이 생겨 충치 및 잇몸 염증을 일으키고, 결국 치은염과 치주염을 야기시킨다. 나아가, 바이오필름이 형성되면 그 위로 음식물 찌꺼기 등에 의한 단백질 등이 쌓여 플라그 (plaque)가 형성되고, 플라그가 두꺼워지면서 딱딱해져 치석이 형성될 수 있다. 이에, 플라그 및 치석의 형성을 차단하기 위해서는 플라그 및 치석의 원인이 되는 바이오필름의 형성부터 저해시켜야 한다.
- [0037] 나아가, 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 전술한 바이오필름의 바이오매스 밀도는 DND를 포함하지 않고 PMMA로만 이루어진 조성물에 대하여 1.2 배 내지 2 배 낮은 수준일 수 있다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 용어, "바이오매스 (biomass)"는 바이오필름에 형성되어 있는 군집의 전체 박테리아 생물량을 의미할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %의 DND를 함유한 치

과용 조성물은 72 내지 92 MPa 수준인 굽힘 강도, 2,240 내지 2,510 MPa 수준인 탄성 계수 및 12 내지 17 kg/mm² 수준인 경도를 가질 수 있다.

[0040] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 치과용 조성물은 안정화제, 난연제, 대전방지제, 연화제, 강화제, 충전제, 형광 증백제, 윤활제, 함입 감소제, 증축제 촉매, 소포제, 유화제, 증점제, 및 향료로 이루어진 그룹 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 치과용 조성물은 하이드록시프로필 메틸셀룰로스 (Hydroxypropyl Methylcellulose), 하이드록시에틸 셀룰로스 (Hydroxyethyl Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로스 (Hydroxypropyl Cellulose), 폴리비닐 알코올 (Polyvinyl Alcohol), 폴리비닐 피롤리돈 (Polyvinyl Pyrrolidone), 카보머 (Carbomer), 및 초산 비닐 수지 (Polyvinyl Acetate) 로 이루어진 그룹 중 적어도 하나의 접착성 물질을 더 포함할 수 있다.

[0042] 그러나, 전술한 것에 제한되지 않고 본 발명의 치과용 조성물은 보다 다양한 첨가물을 더 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 특징의 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치가 제공된다.

[0044] 이때, 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 치과 교정술 장치는 가철성 교정장치, 의치, 국소의치, 마우스피스, 교합안정장치 및 나이트 가드로 이루어진 그룹 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 치과용 조성물 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %의 DND 분말을 MMA (methylmethacrylate) 액체에 혼합시키는 단계, DND 분말이 혼합된 MMA 액체 및 PMMA 분말을 혼합시키는 단계, DND 분말이 혼합된 MMA 액체 및 PMMA 분말이 저온 중합되어 혼합 수지를 형성하는 단계 및 혼합 수지를 탄화 규소 사포로 연마하는 단계를 포함하는 치과 교정술 장치 제조 방법이 제공된다.

[0046] 이때, DND 분말을 MMA 액체에 혼합시키는 단계는, DND 분말을 MMA 액체에 첨가하는 단계, DND 분말이 첨가된 MMA 액체를 15분간 교반하여 혼합하는 단계, 교반이 끝난 상기 액체를 15분간 초음파 처리하는 단계 및 초음파 처리가 끝난 상기 액체를 10분간 교반하며 냉각시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0047] 또한, DND 분말이 혼합된 MMA 액체 및 PMMA 분말을 혼합시키는 단계는, 상기 DND 분말이 혼합된 MMA 액체 1.5에 대하여 상기 PMMA 분말이 2.5 비율로 혼합시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0048] 나아가, 혼합시키는 단계에서, 안정화제, 난연제, 대전방지제, 연화제, 강화제, 충전제, 형광 증백제, 윤활제, 함입 감소제, 증축제 촉매, 소포제, 유화제, 증점제, 및 향료로 이루어진 그룹 중 적어도 하나가 더 혼합될 수 있다.

[0049] 또한, 혼합시키는 단계에서, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스 (Hydroxypropyl Methylcellulose), 하이드록시에틸 셀룰로스 (Hydroxyethyl Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로스 (Hydroxypropyl Cellulose), 폴리비닐 알코올 (Polyvinyl Alcohol), 폴리비닐 피롤리돈 (Polyvinyl Pyrrolidone), 카보머 (Carbomer), 및 초산 비닐 수지 (Polyvinyl Acetate) 로 이루어진 그룹 중 적어도 하나의 접착성 물질이 더 혼합될 수 있다.

[0050] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것에 불과하므로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

발명의 효과

[0051] 본 발명은, DND 및 PMMA를 포함하는 치과용 조성물을 제공함으로써, 종래의 PMMA 단독으로 구성된 치과용 조성물이 갖는 기계적 특성 및 바이오 필름 형성과 연관된 한계점을 극복할 수 있다.

[0052] 보다 구체적으로, 본 발명은, PMMA와 DND를 함께 이용함에 따라, PMMA를 단독으로 이용했을 때 보다 향상된 방오 효과를 제공할 수 있다.

[0053] 즉, 본 발명은, 치과 교정술 장치에 적용되어 방오 작용과 함께 이에 따른 항균 활성을 제공하는 치과용 조성물을 제공함으로써, 박테리아에 의해 야기되는 감염에 의한 염증 반응을 예방하고, 우수한 항균력을 갖는 치과 교정술 장치를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0054] 특히, 본 발명은, 구강 내 조직에 대하여 감염을 일으키는 칸디다균 (Candida albicans), 액티노마이세스 나이슬런디 (Actinomyces naeslundii), 베일로넬라 파르불라 (Veillonella parvula), 스트렙토코커스 소브리누스 (Streptococcus sobrinus), 스트렙토코커스 상기스 (Streptococcus sanguis), 스트렙토코커스 미티스

(Streptococcus mitior), 락토바실러스 카제이 (Lactobacillus casei), 락토바실러스 아시도필루스 (Lactobacillus acidophilus), 액티노마이세스 비스코서스 (Actinomyces viscosus) 및 액티노마이세스 네슬룬디 (Actinomyces naeslundii) 와 같은 병원성 박테리아의 생물 부착 방지 효과가 우수할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명은, PMMA와 DND를 함께 이용함에 따라, PMMA를 단독으로 이용했을 때 보다 향상된 기계적 특성 즉, 굽힘 강도, 탄성 계수 및 경도를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0056] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치의 제조 방법을 예시적으로 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치의 제조 과정을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에 혼합된 충전제의 현미경 관찰 결과이다.

도 4a 내지 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 현미경 결과를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 습윤성 및 기계적 특성을 나타내는 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 박테리아 흡착 차단을 나타내는 결과이다.

도 7a 내지 7b는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 항균 활성을 나타내는 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 DND 함량에 따른 색상 및 투명도 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0059] 이하에서는 도 1을 참조하여, 본 발명의 다양한 실시예에 이용되는 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치의 제조 방법을 설명한다.

[0060] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치의 제조 방법을 예시적으로 도시한 것이다. 이하에서는, 설명의 편의를 위해서 도 2의 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치의 제조 과정을 참조하여 설명한다.

[0061] 도 1을 참조하면, 본 발명의 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치의 제조 방법은, 먼저 DND 및 PMMA를 혼합한다 (S110). 보다 구체적으로, 도 2를 참조하면, MMA (단량체) 액체에 치과용 조성물 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %의 DND 분말을 첨가한다.

[0062] 그 다음, DND 분말이 첨가된 MMA 액체를 자력 교반기를 이용하여 1000rpm 조건하에 15분간 교반시킨다.

[0063] 그 다음, 교반이 끝난 DND 분말이 첨가된 MMA 액체를 냉각수가 담긴 항온수조에서 15분간 초음파 처리시킨다. 이때, 초음파 처리로 인하여 MMA 액체에 첨가된 DND 분말이 더 고르게 분산될 수 있다.

[0064] 그 다음, 초음파 처리가 끝난 DND 분말이 첨가된 MMA 액체를 자력 교반기를 이용하여 1000rpm 조건하에 10분간 교반하며 냉각시킨다.

[0065] 그 다음, 냉각이 끝난 DND 분말이 첨가된 MMA 액체를 PMMA 분말과 혼합시킨다. 이때, 혼합 비율은, DND 분말이

혼합된 MMA 액체 1.5에 대하여 PMMA 분말이 2.5 비율이다.

- [0066] 그 다음, DND 분말, MMA 액체 및 PMMA 분말이 혼합된 혼합물이 치과 교정술 장치 주형내에서 저온 중합되어 혼합 수지가 형성된다 (S120). 이때, 저온 중합은 60 °C 및 4.0 bar의 환경 조건에서 15분 동안 이루어지는 중합 반응을 의미할 수 있다. 나아가, 저온 중합은 자가중합반응을 의미하며, 자가중합반응은 PMMA의 3차 아민을 통하여 이루어 질 수 있다. 보다 구체적으로, PMMA는 3차 아민을 통하여 개시제와 결합하여, 자유기를 생성하여 자가중합반응이 이루어질 수 있다.
- [0067] 마지막으로, 저온 중합이 끝난 혼합 수지를 탄화 규소 사포로 연마시킨다. 이때, 탄화 규소 사포는 최대 2000 grit의 입도를 가질 수 있다. 또한, 혼합 수지는 치과 교정술 장치를 형성하는 즉, 치과용 조성물을 의미할 수 있다.
- [0068] 이때, 치과 교정술 장치는 가철성 교정장치, 의치, 국소의치, 마우스피스, 교합안정장치 및 나이트 가드로 이루어진 그룹 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0069] 또한, DND는 무수 (anhydrous)의 구형 입자 형태이며, 크기는 2.5 내지 5.5 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0070] 또한, DND 및 PMMA를 혼합시키는 단계 (S110)에서, 안정화제, 난연제, 대전방지제, 연화제, 강화제, 충전제, 형광 증백제, 윤활제, 함입 감소제, 중축제 촉매, 소포제, 유화제, 증점제, 및 향료로 이루어진 그룹 중 적어도 하나가 더 포함될 수 있다.
- [0071] 또한, DND 및 PMMA를 혼합시키는 단계 (S110)에서, 하이드록시프로필 메틸셀룰로스 (Hydroxypropyl Methylcellulose), 하이드록시에틸 셀룰로스 (Hydroxyethyl Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로스 (Hydroxypropyl Cellulose), 폴리비닐 알코올 (Polyvinyl Alcohol), 폴리비닐 피롤리돈 (Polyvinyl Pyrrolidone), 카보머 (Carbomer), 및 초산 비닐 수지 (Polyvinyl Acetate) 로 이루어진 그룹 중 적어도 하나의 접착성 물질이 더 포함될 수 있다.
- [0072] 한편, 본 발명의 치과용 조성물은 전술한 것에 제한되지 않고 보다 다양한 첨가물을 더 함유할 수 있다.
- [0073] 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치의 제조 방법의 결과로, 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치는, 향상된 기계적 특성 및 단백질, 나아가 박테리아의 흡착을 차단하는 방오 활성을 가질 수 있다.
- [0074] 이에, 본 발명의 치과용 조성물은, 치과 교정술 장치에 적용되어 생물 부착 방지에 따른 병원성 박테리아의 감염을 방지하는 항균 활성을 제공할 수 있다.
- [0075] 이하에서는 전체 치과용 조성물에 대하여 100 wt %의 PMMA를 함유하는 조성물을 비교예 1, 전체 치과용 조성물에 대하여 5 wt %의 ZrO를 함유하는 조성물을 비교예 2, 전체 치과용 조성물에 대하여 0.1 wt %의 DND를 함유하는 조성물을 실시예 1, 전체 치과용 조성물에 대하여 0.3 wt %의 DND를 함유하는 조성물을 실시예 2 및 전체 치과용 조성물에 대하여 0.5 wt %의 DND를 함유하는 조성물을 실시예 3으로 설정하여, 본 발명의 다양한 실시예에 따른 치과용 조성물의 효과에 대하여 설명한다.
- [0076] 이때, 비교예 2에 함유된 ZrO는 실란화 (silanzation)에 의하여 PMMA의 낮은 기계적 강도 및 경도를 향상시킬 수 있으며, 우수한 생체 적합성을 가진 종래의 나노 입자 충전제이다. 이에, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물의 효과를 설명하기 위한 양성 대조군 (positive control)으로서, 전체 치과용 조성물에 대하여 5 wt %의 ZrO를 함유하는 조성물이 설정되었다.
- [0077] 이때, 각각의 실시예 및 비교예 1은 전술된 제조 방법에서 미리 설정된 함량에 따라, 분말 형태의 DND 및 MMA와 액체 및 분말 형태의 PMMA를 혼합하여 시편 형태로 준비되었으며, 비교예 2는 아세톤 100g에 실란 커플링제 (coupling agent)인 3-트리메토시실릴 프로필 메타크릴레이트 (3- trimethoxysilyl propyl methacrylate, TMSPM) 0.3g을 용해시킨 후, ZrO 30g을 혼합하여 시편 형태로 준비되었다.
- [0078] **치과용 조성물 내의 DND 함량에 따른 표면 특성**
- [0079] 이하에서는, 비교예 및 실시예 그룹 각각에 대한 표면 특성을 평가하기 위해, 필드 방사 주사 전자 현미경 (field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM), 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM) 및 원자력 현미경 (atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 시각화된 이미지를 획득하고, 산술 거칠기 (arithmetic roughness)를 측정하였다.

- [0080] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에 혼합된 충전제의 현미경 관찰 결과이다. 보다 구체적으로, 도 3의 (a) 및 (b)를 참조하면, 본 발명의 종래의 치과용 조성물의 충전제인 ZrO₂의 시각화된 이미지가 도시된다. ZrO₂ 입자는 26 nm 내지 47nm 범위의 크기를 가지며, ZrO₂ 입자들의 응집 경향이 나타난다. 또한, 도 3의 (c) 및 (d)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물의 충전제로서 혼합된 DND의 시각화된 이미지가 도시된다. DND 입자는 4 내지 6 nm 범위의 크기를 가지며, DND 입자들의 응집 경향이 나타난다.
- [0081] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물의 충전제로서 혼합된 DND는 종래의 치과용 조성물의 충전제인 ZrO₂보다 작은 입자 크기를 갖는 것으로 나타나며, 각각의 충전제 모두 응집 경향이 나타난다.
- [0082] 도 4a 내지 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 현미경 결과를 도시한 것이다.
- [0083] 먼저, 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 시편의 파단면 (fractured surface)에 대한 현미경 이미지 결과이다. 보다 구체적으로, 비교예 2에서는 균열 및 다수의 공극 (void)으로 이루어진 균집이 형성되고, 연성 파괴 거동 (ductile failure behavior)이 나타난다. 반면에, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1은 매끈한 표면을 갖는 것으로 나타난다. 나아가, 각각의 실시예들에서는 DND의 함량이 증가함에 따라 나노 입자의 응집 및 작은 공극이 증가하는 것으로 나타난다.
- [0084] 또한, 도 4b의 (a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 시편의 3차원 표면 지형 이미지 결과이다. 보다 구체적으로, 비교예 1은 가장 매끄러운 표면 지형을 갖는 것으로 나타나며, 비교예 2는 가장 거친 표면 지형을 갖는 것으로 나타난다. 실시예 1 내지 3에서는 각각의 실시예들과 유사한 수준의 표면 지형을 갖는 것으로 나타난다.
- [0085] 나아가, 도 4b의 (b)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 표면 거칠기 결과를 도시한 것이다. 보다 구체적으로, 비교예 1은 146.792 nm로 가장 낮은 표면 거칠기 수준을 갖는 것으로 나타났으며, 이와 대조적으로, 비교예 2는 207.533 nm로 가장 높은 표면 거칠기 수준을 갖는 것으로 나타난다. 실시예 1 내지 3은 각각 162.502, 176.258 및 163.261 nm로 비교예 1 보다는 높은 수준이며, 비교예 2 보다는 낮은 수준을 갖는 것으로 나타난다. 그러나, 각각의 비교예 및 실시예 그룹들은 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 나타남에 따라, 유사한 수준의 표면 거칠기를 갖는 것을 의미할 수 있다. 나아가, 표면 거칠기가 200 nm 이상인 경우, 미생물의 부착이 증가될 수 있다. 이에, 각각의 실시예들의 표면 거칠기는 모두 200 nm 이하의 수준임으로, 미생물 부착이 저하될 수 있음을 의미할 수 있다.
- [0086] 이상의 결과로, 본 발명의 다양한 실시예에서 이용되는 치과용 조성물은, 전체 치과용 조성물에 대하여 100 wt %의 PMMA 및 5 wt %의 ZrO₂를 함유한 종래의 치과용 조성물과 유사한 수준의 표면 거칠기를 갖는 것으로 나타난다. 나아가, 본 발명의 다양한 실시예에서 이용되는 치과용 조성물의 표면 거칠기 수준이 200 nm 이하임으로 미생물 부착을 저하시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 이에, 본 발명의 다양한 실시예에서 이용되는 치과용 조성물은 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %의 DND를 함유한 경우, 미생물 부착의 차단에 효과가 극대될 수 있다. 이때, DND의 함량이 0.5 wt % 초과로 함유된 경우, 다수의 공극이 형성되어 치과용 조성물 표면에 미생물이 서식 및 흡착될 수 있다.
- [0087] **치과용 조성물 내의 DND 함량에 따른 습윤성 및 기계적 특성**
- [0088] 이하에서는, 비교예 및 실시예 그룹 각각에 대한 습윤성 및 기계적 특성을 평가하기 위해, 습윤성 (wettability), 굽힘 강도 (flexural strength), 탄성 계수 (elastic modulus) 및 경도 (vickers hardness)를 측정하였다.
- [0089] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 습윤성 및 기계적 특성을 나타내는 결과이다.
- [0090] 도 5의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물 내의 충전제 함량에 따른 습윤성을 나타내는 결과이다. 이때, 습윤성 평가는 액체(물)를 고체 표면 위에 떨어트렸을 때, 액체가 고체 표면에서 액체 방울을 형성하게 되는데, 이때의 액체와 고체 표면이 이루는 접촉각 (contact angle)을 측정함으로써 수행되었다.
- [0091] 도 5의 (a)를 참조하면, 실시예 1은 비교예 1과 통계적 차이 없이 유사한 수준의 접촉각을 갖는 것으로 나타나며, 비교예 2보다 유의하게 높은 수준의 접촉각을 갖는 것으로 나타난다 ($p < 0.001$). 나아가, 실시예 2 및 3은 비교예 1에 비해 유의하게 낮은 수준의 접촉각을 갖는 것으로 나타나며 ($p < 0.001$), 비교예 2와 통계적 차이 없

이 유사한 수준의 접착각을 갖는 것으로 나타난다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 0.1 내지 0.5 wt % 범 위 내의 DND를 함유한 치과용 조성물은 종래의 치과용 조성물과 유사한 수준의 습윤성을 갖는 것을 의미할 수 있다.

[0092] 또한, 실시예 1은 실시예 2와는 통계적 차이는 없었지만, 보다 높은 수준의 접착각을 갖는 것으로 나타나며, 실시예 3보다 유의하게 높은 수준의 접착각을 갖는 것으로 나타난다 ($p < 0.001$). 따라서, 이러한 결과는 DND의 함량이 증가함에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물의 접착각이 작아지는 즉, 친수성이 증가되는 것을 의미할 수 있다. 이러한 친수성은 물질의 장력에 기인하는 표면 자유 에너지 (surface free energy)가 본질적으로 낮은 DND의 함량이 증가함에 따라, DND의 응집 경향이 증가되고, 치과용 조성물 내의 DND 균질성이 감소되어 증가될 수 있다. 따라서, 친수성 효과가 극대화될 수 있는, DND의 함량은 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %일 수 있다.

[0093] 이에, 본 발명의 다양한 실시예에 이용되는 치과용 조성물을 포함하는 치과 교정술 장치에 얇은 피막과 같은 수화 셀을 형성하여 미생물의 접근 및 각종 오염 물질이 달라붙지 못하게 하는 방오 효과를 제공할 수 있다.

[0094] 도 5의 (b) 내지 (d)는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물 내의 충전제 함량에 따른 기계적 특성을 나타내는 결과이다. 이때, 기계적 특성에 사용되는 시편은 ISO 20795-2의 교정용 베이스 폴리머에 대한 국제 규격에 의거하여 3.3 mm x 10 mm x 25 mm 크기로 비교예 및 실험군 그룹 당 10개씩 제작하였다. 기계적 특성을 측정하는 굽힘 강도 (flexural strength) 및 탄성 계수 (elastic modulus) 시험은 지지대 간격이 50 mm인 컴퓨터 제어 범용를 이용하여 지지대의 중앙에 올려 놓고, 하중 속도 5 mm/min로 수직하중을 가해서 시편이 파절 될 때까지의 최대하중을 측정하였다.

[0095] 굽힘 강도 (σ)는 아래의 수학적 식 1에 의해 측정하였다.

[0096] [수학적 식 1]

$$\sigma = 3F_l / (2bh^2)$$

[0098] 이때, F는 시편에 가해진 최대 힘(N), l는 지지대간의 거리 (mm), b는 시편의 두께 (mm), h는 시편의 높이 (mm)를 의미한다.

[0099] 탄성 계수(E)는 아래의 수학적 식 2에 의해 측정하였다.

[0100] [수학적 식 2]

$$E = F_{l13} / (4bh3d)$$

[0102] 이때, F1은 수직하중, l는 지지대간의 거리 (mm), b는 시편의 두께 (mm), h는 시편의 높이 (mm), d는 F1에 의한 변형률을 의미한다.

[0103] 나아가, 기계적 특성을 측정하는 경도 시험은 비커스 경도기를 이용하여 30초 동안 300gf (2.94N) 하중을 가해서 측정하였다.

[0104] 먼저, 도 5의 (b)를 참조하면, 실시예 및 비교예에 대한 굽힘 강도 시험 결과가 도시된다. 보다 구체적으로, 각각의 실시예들은 모두 비교예 1 및 비교예 2보다 유의하게 높은 수준의 굽힘 강도를 갖는 것으로 나타났으며 ($p < 0.001$), 실시예들 간의 통계적 차이는 나타나지 않았다. 이는, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물이 종래의 치과용 조성물 보다 우수한 굽힘 강도를 갖는 것을 의미할 수 있다. 이때, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물의 굽힘 강도는 72 내지 92 MPa 수준일 수 있으며, 종래의 치과용 조성물 보다 향상된 굽힘 강도를 가질 수 있는, DND의 함량은 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %일 수 있다.

[0105] 도 5의 (c)를 참조하면, 실시예 및 비교예에 대한 탄성 계수 시험 결과가 도시된다. 보다 구체적으로, 각각의 실시예들은 모두 비교예 1보다 유의하게 높은 수준의 탄성 계수를 갖는 것으로 나타나며 ($p < 0.01$), 비교예 2는 통계적인 차이 없이 유사한 수준의 탄성 계수를 갖는 것으로 나타난다. 나아가, 비교예 1은 비교예 2와 통계적 차이가 나타나지 않았다. 이는, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물이 종래의 치과용 조성물 보다 우수한 탄성 계수를 갖는 것을 의미할 수 있다. 이때, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물의 탄성 계수는 2,240 내지 2,510 MPa 수준일 수 있으며, 종래의 치과용 조성물 보다 향상된 탄성 계수를 가질 수 있는, DND의 함량은 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %일 수 있다.

[0106] 도 5의 (d)를 참조하면, 실시예 및 비교예에 대한 경도 시험 결과가 도시된다. 보다 구체적으로, 실시예 1은

비교예 1 및 비교예 1와 통계적인 차이 없이 유사한 수준의 경도를 갖는 것으로 나타난다. 그러나, 실시예 2 및 실시예 3은 비교예 1보다 유의하게 높은 수준의 경도를 갖는 것으로 나타나며, 비교예 2와 통계적인 차이 없이 유사한 수준의 경도를 갖는 것으로 나타난다. 이는, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물의 DND 함량이 0.3 wt % 이상인 경우, 종래의 치과용 조성물 보다 우수한 경도를 갖는 것을 의미할 수 있다. 이때, 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물의 경도는 12 내지 17 kg/mm² 수준일 수 있다. 이에, 종래의 치과용 조성물 보다 향상된 탄성 계수를 가질 수 있는, DND의 함량은 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %일 수 있고, 바람직하게, 경도의 향상 효과가 극대화될 수 있는 DND의 함량은 치과용 조성물의 전체 질량에 대하여 0.3 내지 0.5 wt %일 수 있다.

[0107] 이상의 결과로, 본 발명의 다양한 실시예에서 이용되는 치과용 조성물은, 종래의 치과용 조성물과 유사하거나 보다 우수한 수준의 습윤성 및 기계적 특성을 가지는 것으로 나타난다. 이에, 본 발명의 다양한 실시예에서 이용되는 치과용 조성물은 종래의 치과용 조성물 보다 향상된 기계적 특성 및 방오 효과를 제공할 수 있으며, 나아가, 향상된 내구성 및 생체 적합성도 제공할 수 있는 효과가 있다. 이때, 치과용 조성물의 습윤성 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 DND의 함량은, 전체 치과용 조성물의 총 질량에 대하여 0.1 wt % 내지 0.5 wt %일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0108] 치과용 조성물의 박테리아 흡착 차단 효과

[0109] 이하에서는, 비교예 및 실시예 그룹 각각에 대한 박테리아 흡착 차단 평가를 수행하였다. 이때, 실시예 및 비교예는 직경 10 mm 및 두께 2 mm의 금형에 의해 디스크 모양의 시편 형태로 준비되었다.

[0110] 보다 구체적으로, 박테리아 흡착 평가를 위해, 치과 교정술 장치에 있어서 감염을 유발하는 균인 칸디다균(*Candida albicans*)을 준비하였다. 칸디다균은 YM 배지에서 배양하였다. 이때, 배지의 환경 조건은 혐기성 상태였다. 그 다음, 준비된 디스크 형태의 실시예 및 비교예 그룹 각각을 1 ml의 박테리아 현탁액 (1×10^8 cells/ml)에 넣어 37 °C에서 24 시간 동안 배양하였다. 그 다음, 미 흡착 성 박테리아를 PBS로 두 번 세척하여 제거하였다.

[0111] 디스크의 실시예 및 비교예 각각에 존재하는 박테리아의 CFU (colony forming unit)를 확인하기 위해, 5 분 동안 초음파 처리를 하여, 1 ml의 증류수로 박테리아 현탁액을 획득하였다. 그 다음, 박테리아 현탁액의 100 μ l를 한천 평판에 도말한 후, 37 °C에서 24 시간동안 배양하였다. 마지막으로, 총 콜로니 수를 소프트웨어(imageJ/Fiji software version 1.52av)를 이용하여 계수하였다.

[0112] 디스크의 실시예 및 비교예 각각에 존재하는 박테리아의 생존력 (viability)을 확인하기 위해, 생사 여부에 따라 박테리아가 염색되는 키트를 이용하였다. 보다 구체적으로, 동일 부피의 Syto 9 염료 및 프로피디움 요오드화물(propidium iodide)이 혼합된 혼합물 3 μ l를 1 ml의 박테리아 현탁액에 주입한 후, 실온(room temperature)의 암실에서 15분 동안 배양하였다. 마지막으로, 공초점 레이저 현미경(confocal laser microscopy)을 이용하여 박테리아의 생사 여부를 관찰하였다. 이때, 살아있는 박테리아는 녹색으로 보였고, 죽은 박테리아는 적색으로 보였다.

[0113] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 박테리아 흡착 차단을 나타내는 결과이다.

[0114] 먼저, 도 6의 (a)을 참조하면, 공초점 레이저 현미경으로 측정된 칸디다균에 대한 생사 여부의 염색 결과가 도시된다. 보다 구체적으로, 비교예 2는 가장 높은 살아있는 칸디다균에 대한 형광발현을 갖는 것으로 나타난다. 나아가, 각각의 실시예 그룹들은 비교예 1 및 비교예 2에 비해 살아있는 칸디다균에 대한 형광발현이 현저하게 감소한 것으로 나타나며, 실시예 그룹간의 살아있는 칸디다균에 대한 형광발현은 비슷한 수준인 것으로 나타난다. 이는, 실시예 그룹이 칸디다균에 대하여 비교예에 비해 우수한 방오 효과를 갖는 것을 의미할 수 있다.

[0115] 나아가, 도 6의 (b)를 참조하면, 비교예 및 실시예 그룹 각각에 따른 한천 평판상에서의 칸디다균 수준을 나타내는 결과가 도시된다. 보다 구체적으로, 각각의 실시예 그룹에 부착된 칸디다균의 CFU 수준은 모두 비교예 1 및 비교예 2 보다 유의하게 낮은 것으로 나타난다 ($p < 0.001$). 이때, 실시예들로부터 획득된 현탁액을 도말한 한천 평판에서의 칸디다균에 대한 CFU는 비교예에 비하여 100 배 내지 200 배 낮은 것으로 나타난다.

[0116] 이러한 결과는, DND가 칸디다균의 흡착을 차단함에 따라 획득된 현탁액에서의 박테리아 콜로니의 수가 감소했음을 의미할 수 있다. 이에, 칸디다균의 흡착의 차단 효과가 극대화될 수 있는 DND의 함량은, 전체 치과용 조성물의 총 질량에 대하여 0.1 wt % 내지 0.5 wt %일 수 있다.

[0117] **치과용 조성물의 항균 활성 평가**

[0118] 이하에서는, 비교예 및 실시예 그룹 각각에 대한 항균 활성 평가를 수행하였다. 이때, 대조군 및 각각의 실험군은 직경 10 mm 및 두께 2 mm의 금형에 의해 디스크 모양의 시편 형태로 준비되었다.

[0119] 보다 구체적으로, 자연 타액과 유사한 환경을 제공하여 바이오필름을 성장시킬 수 있는 McBain 배지를 포함하는 박테리아 용액 1.5 ml을 비교예 및 실시예 각각의 시편 위에 배치하여 배양하였다. 그 다음, 8, 16 및 24 시간 후에 박테리아 용액을 1.5 ml씩 더 추가로 시편 위에 배치하여 총 48시간 동안 바이오필름을 성장시켰다.

[0120] 이때, 박테리아 용액은 뮤신 2.5 g/l, 세균 펩톤 (bacteriological peptone) 2.0 g/l, 트립톤 (tryptone) 2.0 g/l, 효모 추출물 1.0 g/l, NaCl 0.35 g/l, KCl 0.2 g/l, CaCl₂ g/l, 시스테인 하이드로 클로라이드 (cysteine hydrochloride) 0.1 g/l, 헤민 (heamin) 0.001 g/l 및 비타민 K1 0.0002 g/l을 포함하는 McBain 배지에 바이오필름 모델이 혼합되어, 37 °C에서 24시간 동안 배양되었다.

[0121] 나아가, 바이오필름 모델은 충치 또는 치주 질환이 없고, 3개월 동안 항생제를 섭취하지 않았으며, 수집 전 24 시간 동안은 양치질을 하지 않았고 수집전 2시간 동안은 취식을 하지 않은 6명의 공여자로부터 타액을 수집하여, 동일한 비율로 혼합하였다. 그 다음, 혼합된 타액은 멸균 글리세롤에 30 %의 농도로 희석하고, -80 °C에서 저장하여 바이오필름 모델로 사용하였다.

[0122] 바이오필름 염색은 전술한 생전력 검사에서 사용된 생사 여부에 따라 박테리아가 염색되는 키트를 이용하여 염색하였다. 그 다음, 공초점 레이저 현미경 (confocal laser microscopy)을 이용하여 무작위로 선택된 5곳의 위치에서 바이오필름을 시각화하였다. 그 다음, 축 방향으로 적층된 바이오필름의 이미지를 획득하고, 소프트웨어 (Zen, Carl Zeiss, Thornwood, NY, USA)를 사용하여 각 바이오 필름의 두께를 측정하였다.

[0123] 도 7a 내지 7b는 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 충전제 함량에 따른 항균 활성을 나타내는 결과이다.

[0124] 도 7a를 참조하면, 공초점 레이저 현미경으로 측정된 형성된 바이오필름에 대한 생사 여부의 염색 결과가 도시된다. 보다 구체적으로, 각각의 비교예 및 실시예 그룹들은 비슷한 바이오필름의 형광발현을 갖는 것으로 나타난다. 그러나, 축 방향으로 적층된 바이오필름의 이미지에서는 실시예 그룹에 대한 측정된 바이오필름의 두께가 비교예 1 및 비교예 2에 비해 현저하게 낮은 수준인 것으로 나타나며, 실시예들 간의 바이오필름의 두께는 비슷한 것으로 나타난다.

[0125] 나아가, 도 7b의 (a)를 참조하면, 공초점 레이저 현미경으로 획득된 바이오필름의 이미지에서 측정된 바이오필름의 두께 비교 결과가 도시된다. 보다 구체적으로, 실시예 1 및 실시예 2에 증식된 바이오필름의 두께는 비교예 1 및 비교예 2에 증식된 바이오필름의 두께와 통계적인 차이 없이 유사한 수준을 갖는 것으로 나타난다. 그러나, 실시예 3에 증식된 바이오필름의 두께는 비교예 2에 증식된 바이오필름의 두께에 비해 유의하게 낮은 수준은 것으로 나타나며($p < 0.05$), 실시예 그룹 간의 바이오필름의 두께는 통계적인 차이 없이 유사한 수준을 갖는 것으로 나타난다. 이때, 실시예 그룹에 증식된 바이오필름의 두께는 비교예 그룹에 비해 1.2 내지 2 배 낮은 수준인 것으로 나타난다.

[0126] 더 나아가, 도 7b의 (b)를 참조하면, 공초점 레이저 현미경으로 획득된 바이오필름의 이미지에서 측정된 바이오필름의 바이오매스 비교 결과가 도시된다. 보다 구체적으로, 각각의 실시예 그룹들은 비교예 1 및 비교예 2에 비해 낮은 수준의 바이오매스를 갖는 것으로 나타난다. 이때, 실시예 그룹에 증식된 바이오필름의 바이오매스는 비교예 그룹에 비해 1.2 내지 2 배 낮은 수준인 것으로 나타난다.

[0127] 이상의 결과로, DND의 방오 활성이 박테리아에 대하여 직접적인 항균 활성에 의한 것이 아니라, 단백질 반발성과 같은 생물 활성에 의해 유도되는 것임을 의미할 수 있다. 또한, 본 발명의 다양한 실시예에서 이용되는 치과용 조성물내의 DND 함량이 증가할수록 바이오필름 및 바이오매스 수준이 감소하는 것으로 나타난다. 이에, 바이오필름에 대한 방오 효과가 극대화될 수 있는, DND의 함량은 전체 치과용 조성물의 총 질량에 대하여 0.1 내지 0.5 wt %일 수 있다.

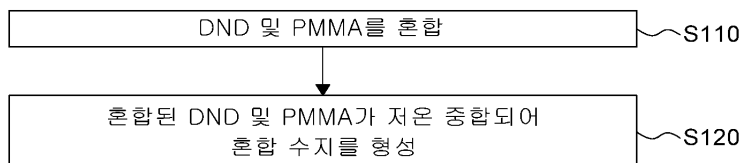
[0128] **치과용 조성물의 색상 및 투명도 평가**

[0129] 이하에서는, 비교예 및 실시예 그룹 각각에 대한 색상 및 투명도 평가를 수행하였다. 이때, 색상 및 투명도를 비교하기 위하여, 실시예 그룹은 직경 15 mm 및 두께 2mm의 금형에 의해 디스크 모양의 시편 형태로 준비되었다.

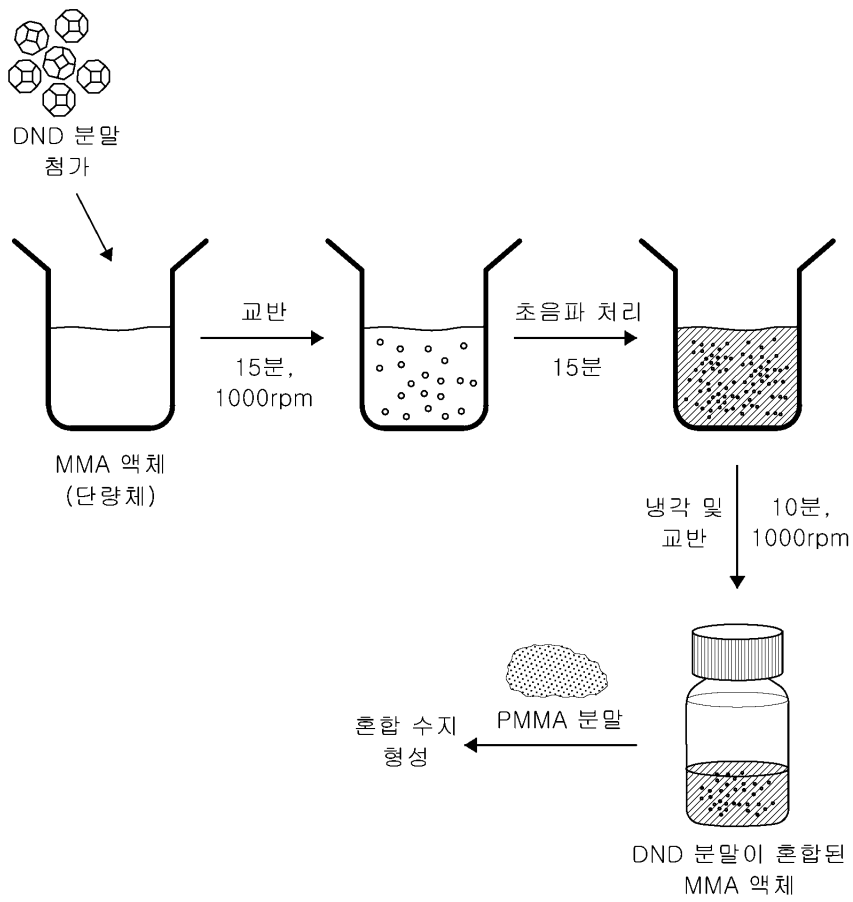
- [0130] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 치과용 조성물에서의 DND 함량에 따른 색상 및 투명도 결과를 도시한 것이다.
- [0131] 도 8을 참조하면, DND의 함량이 증가할수록 색상이 어두워지며, 투명도가 낮아지는 것으로 나타난다. 이는, DND를 포함하는 치과용 조성물이 PMMA로만 이루어진 치과용 조성물에 비하여 높은 탁도를 갖는 것 의미할 수 있다. 이때, 탁도는 DND의 균일하고 작은 입자로 인하여, DND의 함량이 증가함에 따라 단계적으로 높아질 수 있다. 이에, 본 발명은 0.1 내지 0.5 wt % 범위 내의 DND 함량 조절로 기능적 측면뿐만 아니라 미적 외관 측면까지 고려되어 적절한 색상 및 탁도를 갖는 치과용 조성물을 제공할 수 있다.
- [0132] 이상의 결과로, DND 및 PMMA를 함유하는 본 발명의 치과용 조성물은, 치과 교정술 장치에 적용되었을 때, 기계적 특성의 향상 및 생물 부착 방지에 대하여 우수한 효과를 제공할 수 있다.
- [0133] 이에, 본 발명은, DND 및 PMMA를 포함하는 치과용 조성물을 제공함으로써, PMMA를 단독으로 이용했을 때 나타나는 치과용 조성물로서의 한계를 극복할 수 있다.
- [0134] 예를 들어, 본 발명의 치과용 조성물은, 단백질 및 미생물의 부착을 방지하는 방오 효과 및 이에 따른 박테리아에 대한 항균 활성을 제공하여 박테리아 감염에 취약한 치과용 조성물에 대한 한계점을 극복할 수 있다.
- [0135] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예들을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 반드시 이러한 실시 예로 국한되는 것은 아니고, 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형 실시될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시 예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 그러므로, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

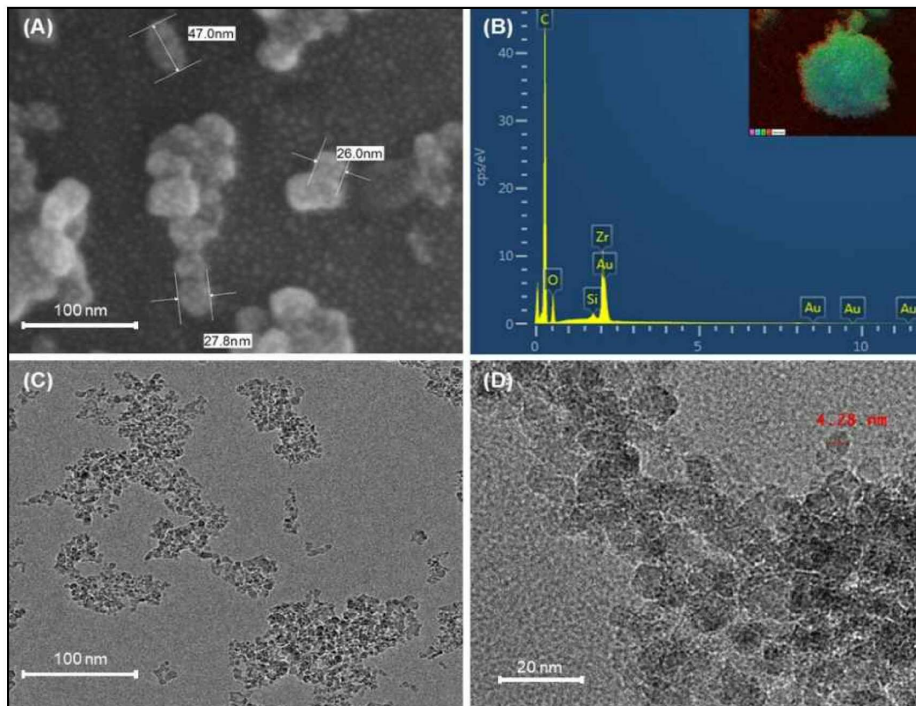
도면1



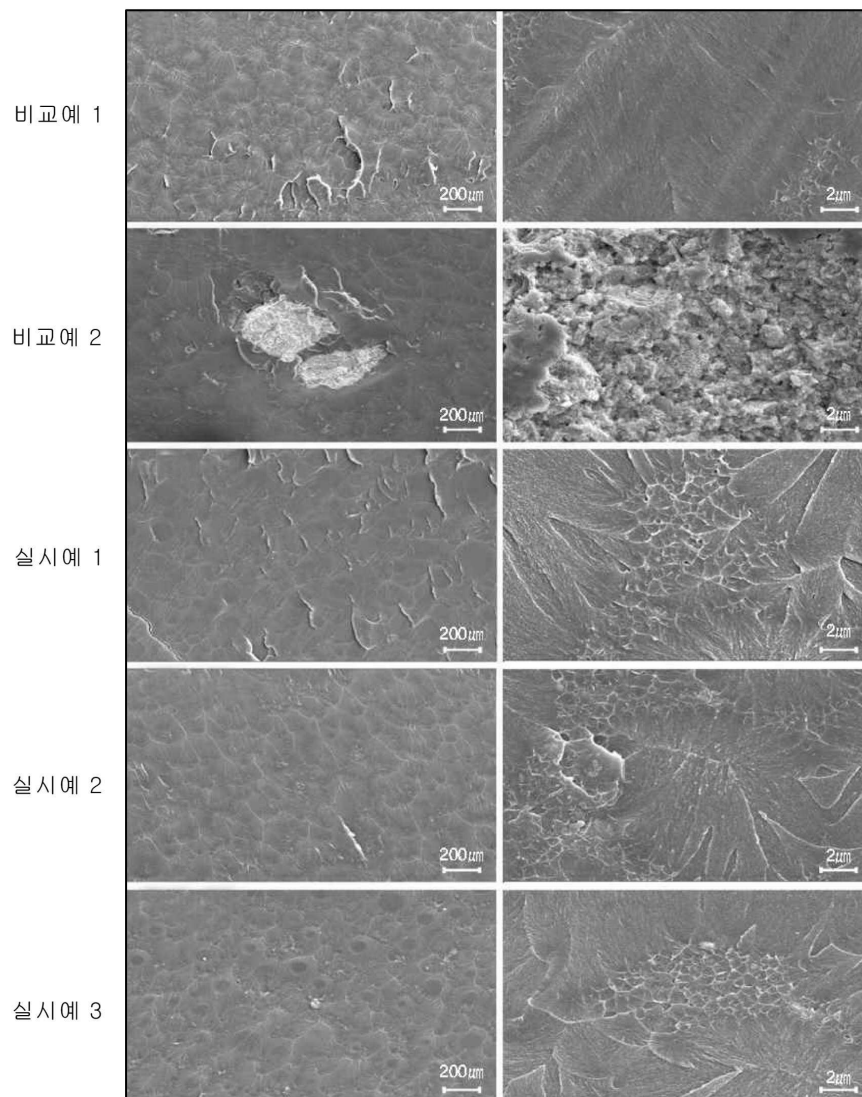
도면2



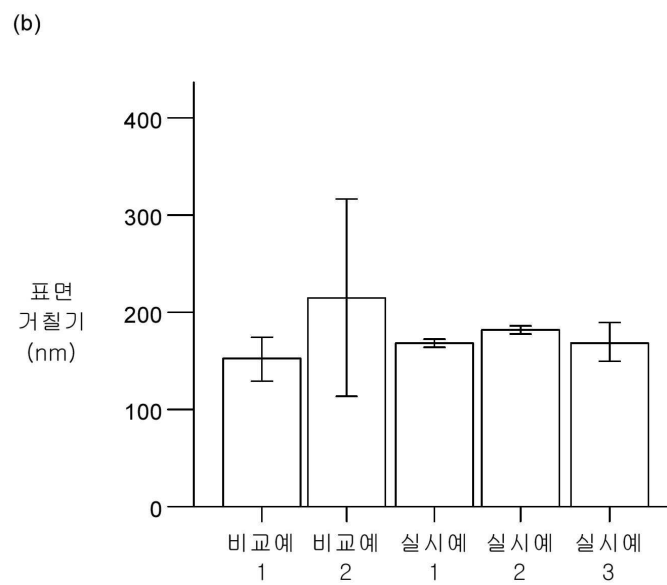
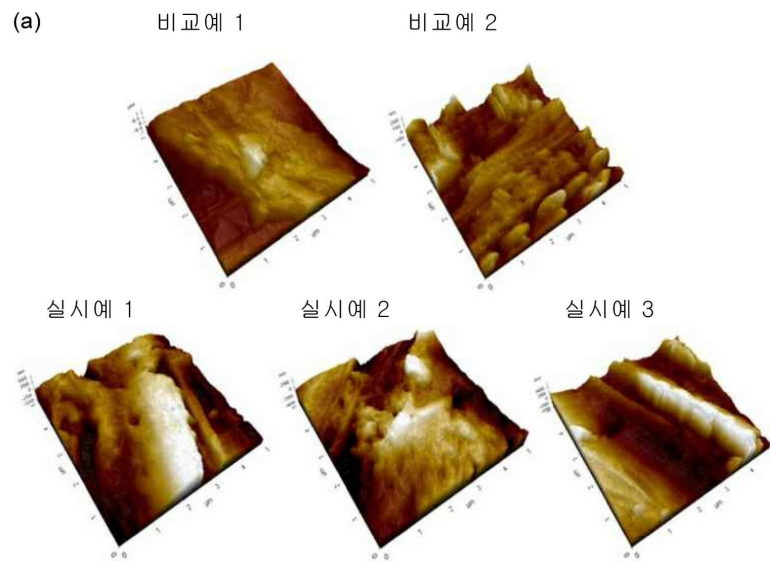
도면3



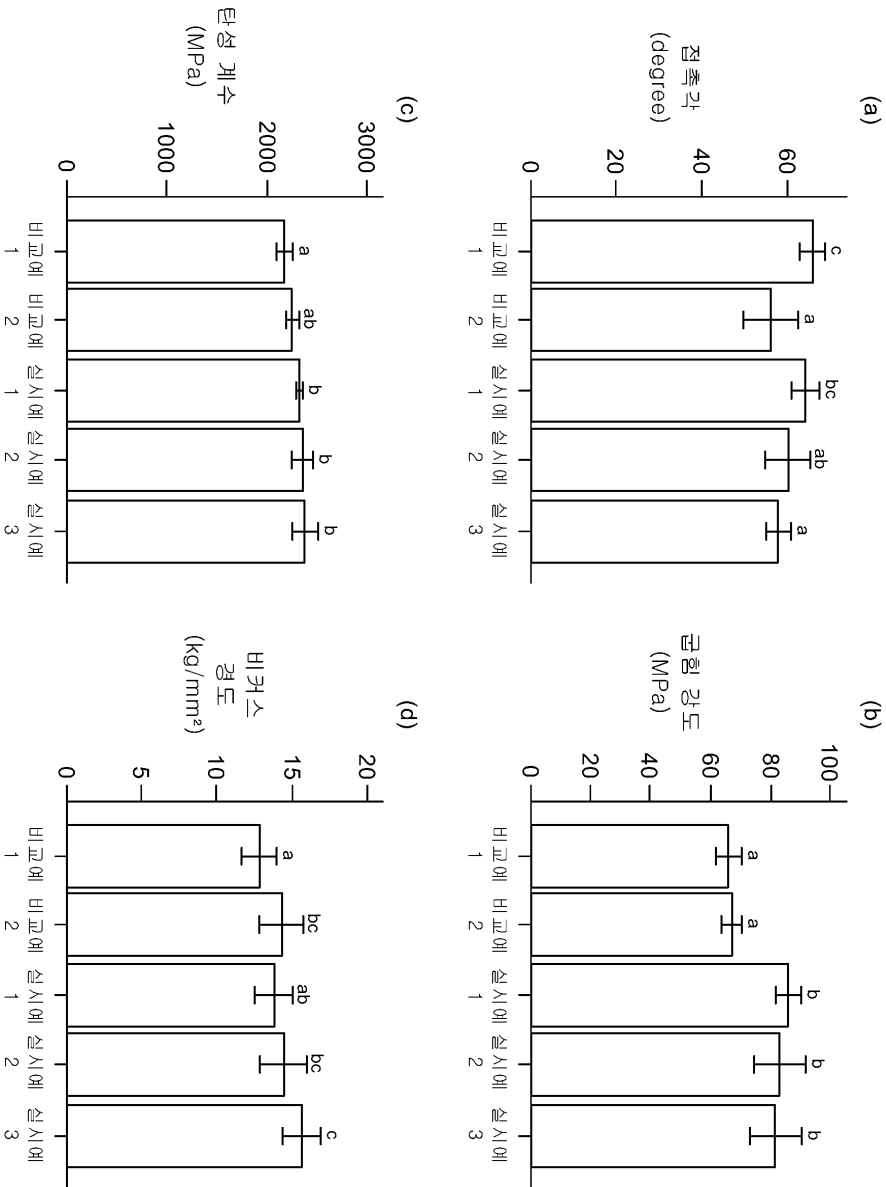
도면4a



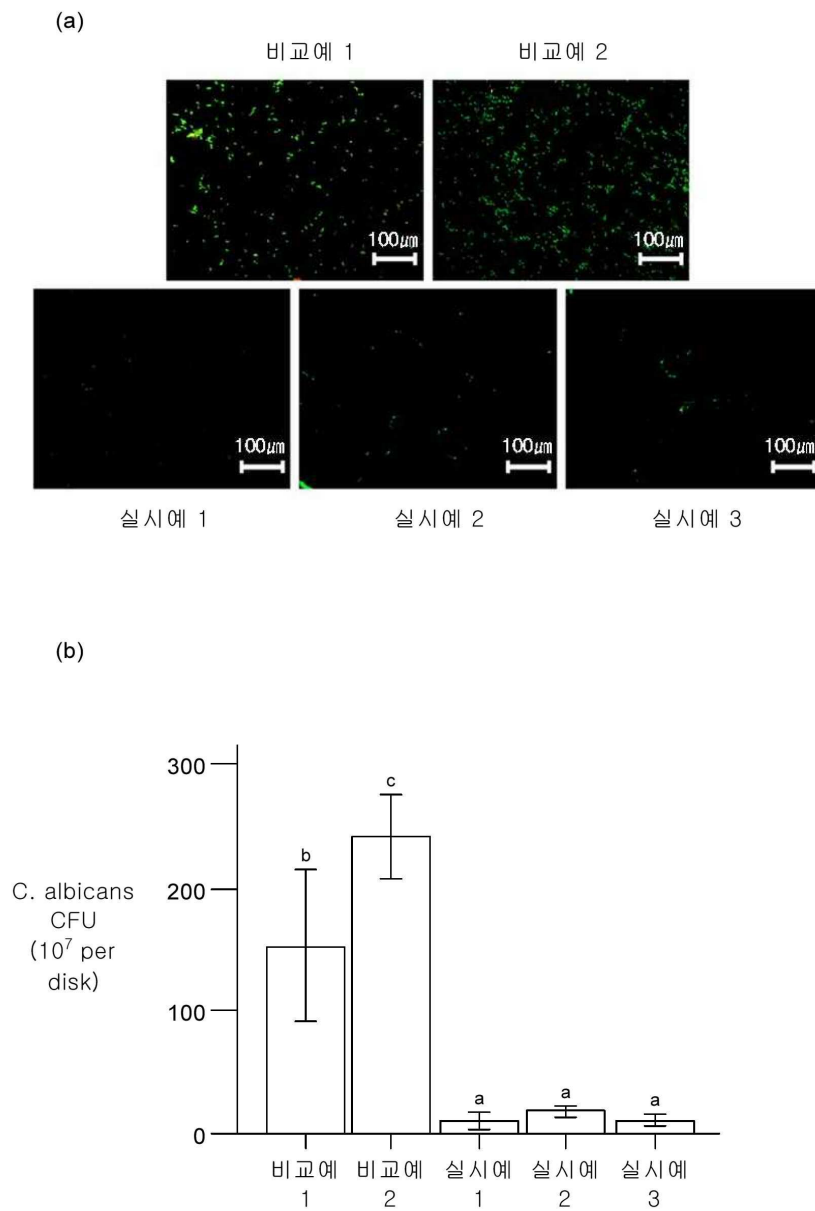
도면4b



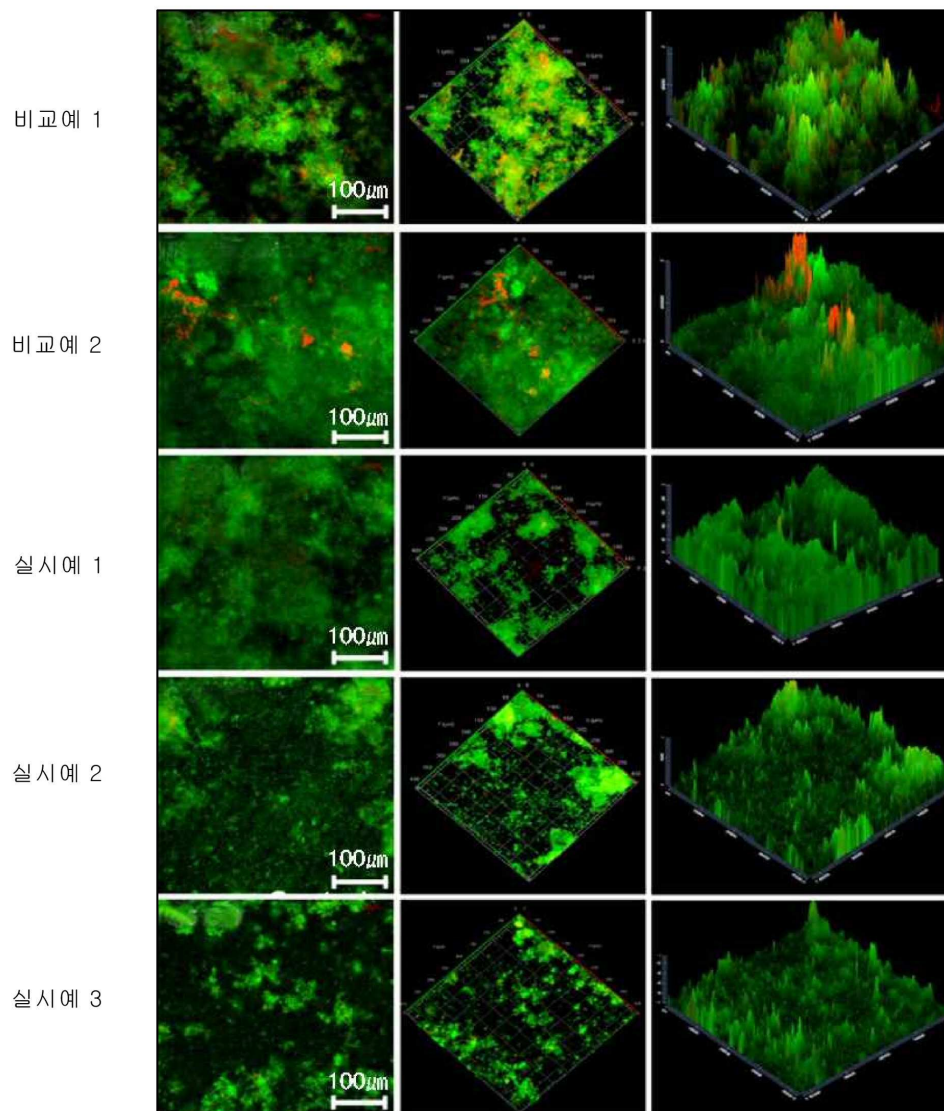
도면5



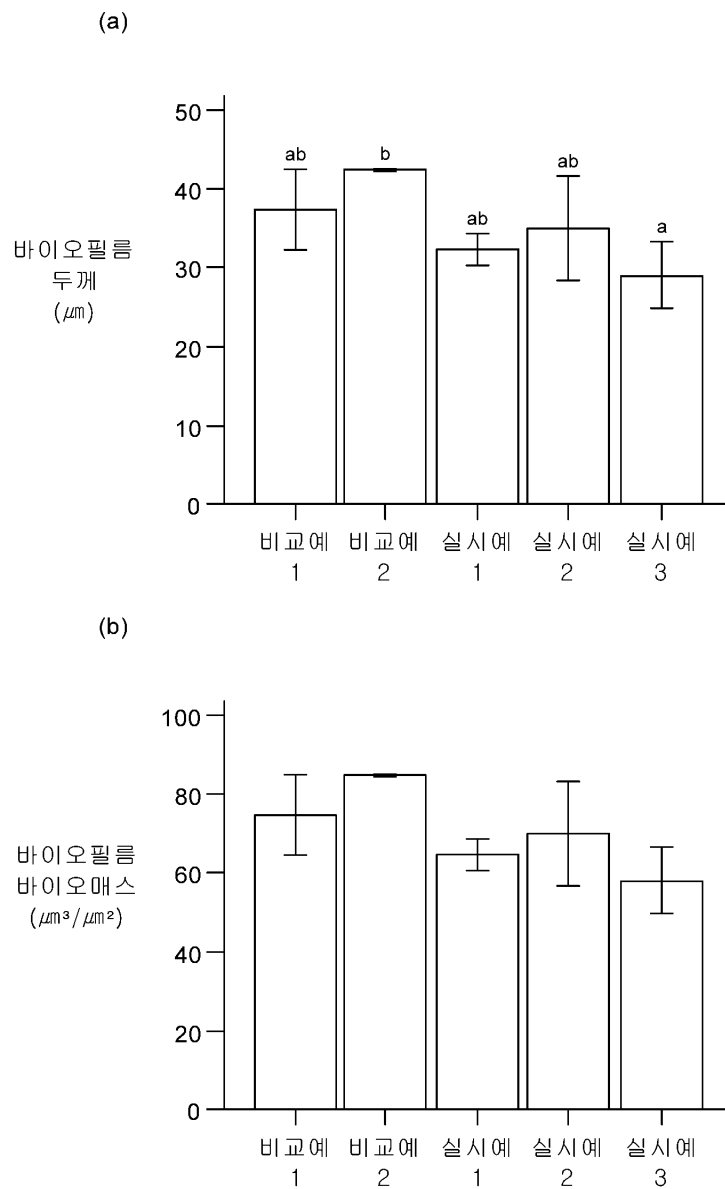
도면6



도면7a



도면7b



도면8

