



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년10월14일  
(11) 등록번호 10-2312484  
(24) 등록일자 2021년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
A61K 6/884 (2020.01) A61K 6/00 (2020.01)  
(52) CPC특허분류  
A61K 6/884 (2020.01)  
A61K 6/70 (2020.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0115421  
(22) 출원일자 2019년09월19일  
심사청구일자 2019년09월19일  
(65) 공개번호 10-2021-0033748  
(43) 공개일자 2021년03월29일  
(56) 선행기술조사문헌  
Journal of Dentistry, 79, 2018, pp.39-45\*  
Acta Biomaterialia, 40, 2016.8., pp.38-45\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
홍진기  
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교  
최우진  
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교  
(74) 대리인  
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 5 항

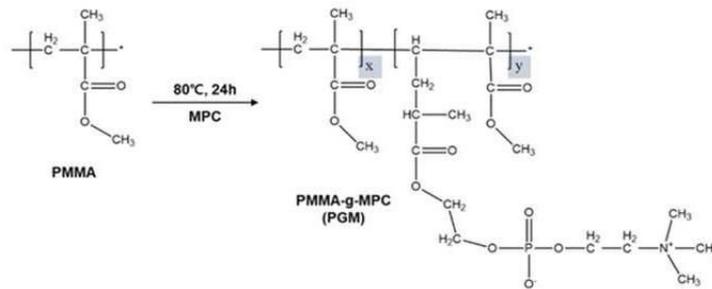
심사관 : 김강필

(54) 발명의 명칭 **그래프트된 치과용 레진의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 그래프트된 치과용 레진의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 치아 표면의 이물질 흡착을 간편하고 효과적으로 방지할 수 있는 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기로 그래프트된 치과용 레진을 보다 온화한 조건에서 간단한 공정을 통해 제조할 수 있는 경제적인 방법을 제공할 수 있다. 또한, 목적에 따라 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 비율을 용이하게 조절하여 향상된 물성을 제공할 수 있는 그래프트된 치과용 레진의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도



	비교예1				실시예1				실시예2			
	C	O	N	P	C	O	N	P	C	O	N	P
Atomic ratio	71.8	28.2	-	-	62.8	32.4	1.6	3.1	62.6	31.1	2.7	3.7
Number of atoms in repeating unit	5	2	-	-	5x+16y	2x+8y	y	y	5x+16y	2x+8y	y	y
y/x ratio	-				0.192				0.634			

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019-11-0125
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	전략공모
연구과제명	피부세포의 노화억제를 위한 산화질소 나노전달체 개발에 관한 연구(3/6)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

수계용매 하에서,

경화된 열가소성 레진의 표면에 양쪽성 이온을 포함하는 화합물을 그래프트 하기 위한 열중합 단계;를 포함하고, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은 알파 올레핀, 아크릴레이트, 아크릴아마이드, 스티렌, 메타아크릴레이트 및 메타아크릴아마이드에서 선택된 이중결합의 탄소를 포함하는 화합물로, 포스포릴콜린, 설포베타인 또는 카르복실베타인을 양쪽성 이온부로 포함하는 것인 그래프트된 치과용 레진을 제조하는 방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 수계용매는,

무기염을 더 포함하는 것인, 방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 무기염은,

알칼리금속염, 알칼리토금속염 및 이들의 조합에서 선택되는 것인, 방법.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은,

알릴 포스포릴콜린, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린 또는 이들의 조합인, 방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 레진은,

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 이들의 조합인, 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001]

본 발명은 그래프트된 치과용 레진의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 구강 내 환경에서 이물질 흡착을 간편하고 효과적으로 방지할 수 있는 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기로 그래프트된 치과용 레진을 보다 온화한 조건에서 간단한 공정을 통해 제조할 수 있는 경제적인 방법을 제공하는 것이다.

**배경 기술**

[0002]

종래 치과용 레진의 일 예로서, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA)는 의치상(denture base)으로 사용되고 있는 것을 비롯하여, 인상재, 접착제, 치과 수복용 재료 등으로 사용되고 있는데, 이 중 가장 많이 사용되고 있는 것이 치과 수복용 재료이다. 지금까지 널리 사용되어온 치과 수복용 재료는 수은 아말감(amalgam)이며, 이는 시술이 쉽고 내마모성과 기계적 강도 등의 기계적 물성은 우수하나, 자연 치아와의 색상 차이가 뚜렷하고, 치아 조직과의 접합성이 좋지 않을 뿐 아니라, 사용된 수은의 점차적인 유출로 인하여 장기적

인 관점에서 인체에 유해하다고 보고되고 있다. 따라서, 최근 이러한 수은 아말감의 단점을 보완하고 대체할 수 있는 소재의 개발에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 일 예로, 아크릴계 수지는 수은 아말감 이후에 개발된 실리케이트보다 강도 등의 기계적 물성, 색안정성, 내수 안정성 등이 우수하나 내마모성이 작고 경화시 수축율이 큰 단점이 있다. 또한, 경화시 야기되는 변형이나 크랙의 발생은 때때로 만성 염증으로 이어진다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해, 단백질의 표면 흡착을 감소시키거나 없앨 수 있는 생체적합성 바이오물질의 표면 개질, 특히 아크릴계 수지 등의 고분자 소재의 표면개질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 소재의 표면개질에 대한 흔한 접근은, 플라즈마 중합된 표면개질, 표면개질 물질의 물리적 흡착을 포함하는 표면코팅, 고분자의 그래프팅 등을 들 수 있다. 그러나, 각각의 이러한 방법들은 비용, 복잡한 표면의 기하학적 구조를 지니는 장치에 대한 적용의 어려움 및 비교적 부서지기 쉬운 표면필름의 제공 등 상당한 단점을 가진다.

[0004] 이에, 단백질의 표면 흡착을 감소시키거나 없앨 수 있는 생체적합성 바이오물질의 표면 개질을 위한 새로운 소재는 물론 이를 보다 경제적인 방법으로 제공할 수 있는 방법에 대한 연구는 여전히 요구된다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) KR 10-2002-0004331 A

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기로 그래프팅된 치과용 레진을 보다 온화한 조건에서 간단한 공정을 통해 제조할 수 있는 경제적인 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 상세하게, 본 발명의 목적은 기능성을 부여하는 과정에서 야기되는 변형이나 크랙의 발생을 억제하고, 목적에 따른 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 비율을 용이하게 조절하여 향상된 물성을 제공할 수 있는 그래프팅된 치과용 레진의 경제적인 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상술된 목적을 위하여, 본 발명에서는 수계용매 하에서, 열가소성 레진과 양쪽성 이온을 포함하는 화합물을 열 중합하는 단계;를 포함하는 방법이 제공된다. 이때, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은 알파 올레핀, 아크릴레이트, 아크릴아마이드, 스티렌, 메타아크릴레이트 및 메타아크릴아마이드 등에서 선택된 이중결합의 탄소를 포함하는 화합물로, 포스포릴콜린, 설포메타인 또는 카르복실메타인 등을 양쪽성 이온부로 포함하는 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어서, 상기 수계용매는 무기염을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어서, 상기 무기염은 알칼리금속염, 알칼리토금속염 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어서, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은 알릴 포스포릴콜린, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린 등에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 포스포릴콜린계 화합물일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어서, 상기 열가소성 레진은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등에서 선택되는 하나 또는 둘이상일 수 있다.

**발명의 효과**

[0013] 본 발명에 따르면, 간단한 공정을 통해 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기로 그래프팅된 치과용 레진을 제공할 수 있다. 즉, 본 발명은 생산효율이 높고 경제성이 우수한 방법을 제공한다. 또한, 본 발명에 따르면, 기능성 부여 과정에서 발생할 수 있는 성형물의 변형은 물론 크랙이나 치핑(Chipping) 등의 발생을 억제하여 균일한 성

형물을 제공할 수 있으며, 박테리아 또는 단백질의 흡착을 효과적으로 차단할 수 있도록 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 비율을 용이하게 조절할 수 있다.

[0014] 또한, 보다 간편한 방식으로 박테리아 또는 단백질의 흡착을 효과적으로 차단 할 수 있는 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기로 그래프트된 치과용 레진을 효율적으로 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0015] 도1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 비특이적 흡착 실험 결과를 나타내는 그래프이고,  
 도2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 원자분율 및 이를 통해 유도된 원자분율을 도시한 도면이고,  
 도3은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 시편별 SEM사진을 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진의 제조방법에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0017] 본 명세서의 용어, '성형물'은 본 발명에 따른 치과용 레진을 이용하여 가공된 것으로, 임플란트, 치과용 크라운, 치과용 브릿지 또는 의치용 틀 등의 표면에 그래프트된 치과용 레진을 처리하여 가공된 모든 형태의 치과용 가공품을 의미한다.

[0018] 또한, 본 명세서의 용어, '코팅층'은 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진을 기반으로 가공된 성형물에서 기능을 발휘하는 박형의 필름층을 의미한다.

[0019] 본 명세서의 용어, '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[0020] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0021] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량%(wt%) 또는 중량비를 의미한다.

[0022] 본 발명자들은 박테리아 또는 단백질의 흡착을 효과적으로 차단할 수 있는 균일한 코팅층 또는 성형물을 제공하기 위한, 치과용 레진에 대한 연구를 심화하였다. 그 결과, 폴리메틸메타크릴레이트와 같은 의치 상에 쉽게 코팅되어 상기와 같은 목적을 달성할 수 있는 치과용 레진의 구조적·화학적 특징을 확인하였다.

[0023] 구체적으로, 폴리메틸메타크릴레이트와 같은 의치 상에 공유결합으로 연결되는 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 비율을 조절함에 따라, 박테리아 또는 단백질의 흡착을 효과적으로 억제할 수 있는 균일한 성형물을 제공할 수 있음을 확인하였다. 또한, 경화시 발생할 수 있는 성형물의 변형을 최소화 할 수 있는 방법을 제안하고자 한다.

[0024] 나아가, 종래 기술에서는 폴리메틸메타크릴레이트 등의 주쇄에 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 비율을 증가시키는데 어려움이 따랐던 문제점을 해결하였다. 또한, 이의 해결은 양쪽성 이온을 포함하는 화합물의 사용량 증가를 통한 것이 아니라는 점에서, 보다 경제적이고 상업적인 이점을 갖는다 할 수 있다.

[0025] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0026] 본 발명에 따르면, 상술한 바와 같이 보다 단순화된 공정을 통해 균일한 코팅층 또는 성형물을 제공할 수 있는 그래프트된 치과용 레진의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 이와 같은 제조방법을 통해 제조된 그래프트된 치과용 레진, 즉 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기로 그래프트된 치과용 레진은 치아 또는 의치 상에 형성되는 박테리아 또는 단백질의 흡착을 효과적으로 억제한다. 또한, 목적에 따라 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 비율을 용이하게 조절할 수 있어, 효과에 시너지를 부여할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진의 제조방법은 수계용매 하에서 열중합하는 단계를 포함한다. 통상적으

로, 그래프트 중합은 광중합 또는 열중합을 통해 수행되지만, 본 발명의 기술분야에서 광중합을 사용하는 경우, 광자에 의해 레진의 광분해가 유도될 수 있음을 확인하였다. 구체적으로, 강한 자외선에 의해 레진 내 광자가 생성된다. 또한, 그에 따른 자유전자쌍에 의한 산화 또는 환원은 레진의 화학 구조 분해에 직결된다고 보고된 바 있다. 광중합의 경우 반응성이 매우 높아 열중합보다 중합시간이 현저히 짧다는 장점이 있으나, 단시간 내 과한 자외선 조사에 의해 크랙이나 치핑 등의 성형물 변형이 다수 발생되어 레진의 기계적 물성을 저해하는 바람직하지 않은 결과를 초래할 수 있다. 이에, 본 발명에서는 광중합을 배제하며 대안으로 열중합을 채택하였다.

[0029] 구체적으로, 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진의 제조방법은 수계용매 하에서, 열가소성 레진과 양쪽성 이온을 포함하는 화합물을 열중합하는 단계;를 포함한다. 이때, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은 알파 올레핀, 아크릴레이트, 아크릴아마이드, 스티렌, 메타아크릴레이트 및 메타아크릴아마이드 등에서 선택된 이중결합의 탄소를 포함하는 화합물로, 포스포릴콜린, 설포베타인 또는 카르복실베타인 등을 양쪽성 이온부로 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 상기와 같이, 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진은 양쪽성 이온을 포함하는 화합물을 결합 잔기로 포함함에 따라 단백질의 흡착 또는 미생물의 흡착을 차단함으로써, 상기 미생물의 증식에 의한 치아의 손상 및 구내 감염을 억제한다. 이와 같은 효과에 시너지를 부여하기 위해서는, 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 그래프트 비율을 향상시키는 것이 좋다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 따르면, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 그래프트 비율(x:y)을 1:1 내지 1:20 범위로 만족시킬 수 있다. 이때, 상기 x는 양쪽성 이온 결합 잔기를 갖지 않는 주쇄 반복단위의 반복수이고; y는 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기를 갖는 반복단위의 반복수이다.

[0032] 일 예로, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 그래프트 비율(x:y)은 1:1 내지 1:15를 만족하는 것일 수 있다.

[0033] 일 예로, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 그래프트 비율(x:y)은 1:1.5 내지 1:10을 만족하는 것일 수 있다.

[0034] 또한, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 그래프트 비율은 질소원(N)을 기준으로, 하기 식1을 통해 계산될 수 있다. 또한, 각각의 원자분율(atomic ratio)은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 통해 확인하였다(하기 도2 참조).

[0035] [식1]

$$\frac{\text{단위 개수의 반복단위 내에 존재하는 질소원의 수}}{\text{단위 개수의 반복단위 내에 존재하는 전체 원자원의 수}} = \text{질소원의 원자분율}$$

[0036] [여기서, 단위 개수의 반복단위 내에 존재하는 각 원자원의 수는 다음과 같고,

[0038] 탄소원 (C) : 5x+16y, 산소원 (O) : 2x+8y, 질소원 (N) : y, 인원 (P) : y,

[0039] 상기 x는 양쪽성 이온 결합 잔기를 갖지 않는 주쇄 반복단위의 반복수이고,

[0040] 상기 y는 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기를 갖는 반복단위의 반복수이다.]

[0041] 하기 실시예 1의 경우,  $\frac{y}{5x+16y+2x+8y+y+y} = \frac{y}{7x+26y} = 0.016$  이므로 y/x=0.192이다.

[0042] 하기 실시예 2의 경우,  $\frac{y}{5x+16y+2x+8y+y+y} = \frac{y}{7x+26y} = 0.027$  이므로 y/x=0.634이다.

[0043] 일 예로, y/x 분율(y/x ratio)은 0.01 내지 0.8일 수 있다.

[0044] 일 예로, y/x 분율은 0.05 내지 0.7일 수 있다.

[0045] 일 예로, y/x 분율은 0.15 내지 0.65일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 따르면, 박테리아 또는 단백질의 흡착을 효과적으로 억제할 수 있는 균일한 코팅층 또는 성형물을 제공할 수 있다. 구체적으로, 하기 도3에 도시하고 있는 바와 같이, 본 발명에 따르면 경화시 발생할 수 있는 성형물의 변형을 최소화할 뿐만 아니라 표면의 갈라짐 등의 분해현상 없이 균일한 코팅층 또는 성형물을 제공할 수 있다.

- [0047] 이와 같이, 균일한 코팅층 또는 성형물은 치아 또는 의치 상에 적용되어 세균 침착을 억제하고 결과적으로 치면 세균막 생성을 방지하여 치아우식 및 치주질환을 예방할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어서, 상기 수계용매는 무기염을 더 포함하는 것일 수 있다. 이에 따르면, 양쪽성 이온을 포함하는 화합물의 사용량을 증가시키지 않음에도 불구하고, 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 그래프트 비율을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0049] 일 예로, 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 무기염을 더 포함함에 따라, 최소 200%이상 향상된 그래프트 비율을 구현할 수 있다. 이에, 보다 친수성을 갖는 치과용 레진을 제공할 수 있어 개선된 세균 침착 저해력을 구현할 수 있도록 한다. 이때, 상기 세균은 충치균 (*Streptococcus mutans*), 방선균 (*Actionmyces naeslundii*), 칸디다 알비칸스 (*Candida albicans*), 황색포도상구균 (*Staphylococcus aureus*), 녹농균 (*Pseudomonas aeruginosa*), 등일 수 있다.
- [0050] 상술한 바와 같이, 본 발명은 상대적으로 저렴한 무기염을 더 포함함에 따라 그래프트 비율을 용이하게 조절할 수 있고, 추가의 성분 또는 별도의 가혹조건 등을 요구하지 않아 공정상 이점은 물론 경제적 이점을 제공한다.
- [0051] 상기 무기염은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 등을 포함하는 무기염일 수 있다.
- [0052] 상기 무기염은 Li, Na, K, Cs 등의 알칼리금속; 또는 Be, Ca, Mg 등의 알칼리토금속; 등을 포함하는 무기염일 수 있다.
- [0053] 상기 무기염의 비한정적인 일 예로는 NaCl, NaBr, NaF, NaI, KCl, KBr, KF, KI, Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHSO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 또는 이들의 조합 등을 들 수 있으며, 구체적으로는 NaCl, KCl, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHSO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 및 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 등에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있다.
- [0054] 일 예로, 상기 무기염은 상기 수계용매 중 0.1 내지 5M 농도로 포함될 수 있다. 상기 무기염은, 0.5 내지 4.5M 농도로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로 1 내지 3M 농도로 포함될 수 있다.
- [0055] 일 예로, 상기 무기염은 상기 수계용매 총 중량을 기준으로, 1 내지 20중량%로 포함될 수 있다. 상기 무기염은, 구체적으로 3 내지 18중량%로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로 5 내지 15중량%로 포함될 수 있다.
- [0056] 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물의 비한정적인 일 예로는 알릴 포스포릴콜린, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린 등의 포스포릴콜린계 화합물을 들 수 있다.
- [0057] 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은 포스포릴콜린기, 베타인기, 설포베타인기 또는 카르복실베타인기를 포함하는 전구체 화합물로부터, 이중결합의 탄소를 포함하는 치환체를 동시에 포함하도록 합성된 화합물일 수 있다. 이때, 상기 전구체 화합물의 비한정적인 일 예로는 베타인 알데하이드, 감마-부티로베타인, 타우로베타인 및 키르니틴 등의 베타인계 화합물; 및 3-하이드록시프로판-1-설포산 등의 설포네이트계 화합물; 등을 들 수 있다. 또한, 상기 이중결합의 탄소를 포함하는 치환체의 비한정적인 일 예로는 비닐, 알릴, 아크릴레이트, 아크릴아마이드, 메타아크릴레이트 및 메타아크릴아마이드 등을 들 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어서, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은 상기 포스포릴콜린계 화합물, 상술된 전구체 화합물로부터 합성된 화합물 또는 이들의 조합으로 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어서, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은 비닐, 알릴, 아크릴레이트, 아크릴아마이드, 메타아크릴레이트 및 메타아크릴아마이드 등에서 선택되는 이중결합의 탄소를 포함하는 화합물일 수 있다. 또한, 상기 양쪽성 이온을 포함하는 화합물은 단백질의 흡착 또는 미생물의 흡착 차단성에 탁월함을 보이는 측면에서 포스포릴콜린을 양쪽성 이온부로 포함하는 것이 좋다.
- [0060] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 방법은 이중결합의 탄소에 의한 중합을 기초로하기에 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)는 물론 탄소 이중결합 간의 첨가 중합을 이용한 다양한 레진에도 적용이 가능하다.
- [0061] 일 예로, 상기 열가소성 레진은 치과용 레진으로 사용되는 통상의 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 이의 비한정적인 일 예로는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리아크릴레이트(PAC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PETG) 등에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 조합일 수 있다. 상기 열가소성 레진은, 구체적으로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PETG) 등이 바람직할 수 있다.

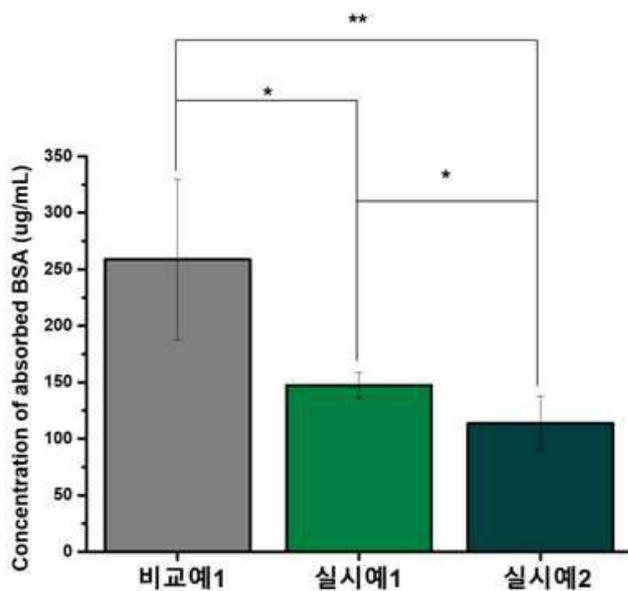
- [0062] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 간단한 공정으로 다양한 치과용 레진에 활용이 가능하며, 양쪽성 이온을 포함하는 결합 잔기의 그래프트 비율을 용이하게 조절할 수 있다. 이에, 소비자 맞춤형 치과용 레진의 생산은 물론 상업적으로 유리한 대량생산을 가능케 할 것으로 기대된다. 따라서, 본 발명은 항균 및 항오염성 기술을 필요로 하는 다양한 기술분야에서의 한계점에 대한 해결책을 제시할 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명은 치과용 레진 뿐만 아니라 체내 삽입되는 기구 등에 적용될 수 있으며, 다양한 형태의 레진 또는 박막 등에도 유용하게 활용될 수 있을 것이다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어서, 상기 열중합은 통상의 공정조건을 통해 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 열중합은 열가소성 레진의 유리전이온도 대비 낮은 온도조건에서 수행되며, 열 분해 등의 물성 변화를 야기하지 않아 좋다.
- [0065] 상기 열중합은 105℃이하의 온도범위에서 수행될 수 있다. 상기 온도범위는 구체적으로 50 내지 90℃일 수 있고, 보다 구체적으로 70 내지 85℃일 수 있다. 또한, 상기 열중합은 상술된 온도범위 중에서 6시간 내지 2일 동안 수행될 수 있다.
- [0066] 상기 열중합은 열중합 개시제를 통해 개시된다. 이때, 상기 열중합 개시제는 통상의 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 이의 비한정적인 일 예로는 아조계 개시제 및 퍼옥시드계 개시제 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0067] 일 예로, 상기 아조계 개시제는 2,2-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴; 2,2-아조비스이소부티로니트릴; 및 2,2-아조비스-2-메틸부티로니트릴; 등에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0068] 일 예로, 상기 퍼옥시드계 개시제는 디프로필 퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 비스-4-부틸시클로헥실 퍼옥시 디카보네이트, 디에톡시에틸 퍼옥시 디카보네이트, 디에톡시헥실 퍼옥시 디카보네이트, 헥실 퍼옥시 디카보네이트, 디메톡시부틸 퍼옥시 디카보네이트, 비스(3-메톡시-3-메톡시부틸)퍼옥시 디카보네이트, 헥실 퍼옥시 피발레이트, 아밀 퍼옥시 피발레이트, 부틸 퍼옥시 피발레이트 또는 트리메틸헥사노일 퍼옥사이드 등의 퍼옥시에스테르계 화합물; 디메틸 하이드록시부틸 퍼옥사네오데카노에이트, 아밀 퍼옥시 네오데카노에이트 또는 부틸 퍼옥시 네오데카노에이트 등의 퍼옥시 디카보네이트계 화합물; 3,5,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드 또는 디벤조일 퍼옥사이드와 같은 아실 퍼옥사이드계 화합물; 케톤 퍼옥시드계 화합물; 디알킬 퍼옥시드계 화합물; 및 히드로 퍼옥시드계 화합물; 등에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0069] 일 예로, 상기 열중합 개시제는 양쪽성 이온을 포함하는 화합물의 1몰 (1mol)을 기준으로, 0.01 내지 1몰로 포함할 수 있다. 상기 열중합 개시제는 구체적으로 0.01 내지 0.4몰, 보다 구체적으로 0.1 내지 0.3몰로 포함할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법은 광중합에 비해 상대적으로 반응시간이 길지만, 성형물의 변형을 최소화할 뿐만 아니라 표면의 갈라짐 등의 분해현상 없이 균일한 코팅층 또는 성형물을 제공할 수 있다는 이점을 제공한다.
- [0071] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진의 제조방법을 설명하며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것으로서 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0072] (평가방법)
- [0073] 먼저, 하기 실시예 및 비교예에서 제조된 치과용 레진을 지름 1.5cm, 두께 0.5cm의 원형모양 시편으로 가공하였다. 이때, 고압 (약 3기압)을 가하면서 고온(80℃)의 물에서 15분간 가공을 진행하였다. 또한, 미반응물 및 불순물을 제거하기 위해 증류수, 에탄올 또는 메탄올에 상온 및 상압 조건 (25℃, 1atm)에서 10분간 침지하였다.
- [0074] 상기 방법으로 처리된 각 시편은 하기 평가방법을 통해 물성을 평가하였다.
- [0075] 또한, 하기 실시예 및 비교예에서 제조된 치과용 레진의 원소분석을 위해, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시하였다. XPS 분석은 Thermo Fisher Scientific의 K-ALPHA 모델을 이용하여 측정하였다.
- [0076] 1. 표면처리된 시편의 표면분석
- [0077] 상기 방법으로 처리된 각 시편의 표면분석은 주사현미경(제품명 JSM-6510(JEOL, Japan))을 통해 수행되었다.
- [0078] 또한, 그 결과를 하기 도3에 도시하였다.

- [0079] 2.표면처리된 시편의 단백질 부착성 평가
- [0080] 상기 방법으로 처리된 각 시편을 이용하여, bovine serum albumin (BSA)의 흡착 실험을 실시하였다. 상기 BSA의 흡착 억제 효과는 박테리아 흡착 등 각종 생체 미생물 오염의 시발점이 되는 표면에의 단백질 흡착 방지 특성을 평가하기 위한, 하나의 지표일 수 있다.
- [0081] 또한, 그 결과를 하기 도1에 도시하였다.
- [0082] 3.표면처리된 시편의 친수성 평가
- [0083] 상기 방법으로 처리된 각 시편의 친수성을 확인하기 위해, 수집촉각 측정기 (제품명 Smart Drop Standard(Femtobiomed,Korea))를 통해 수집촉각을 측정하였다(드롭 부피 6.00  $\mu$ l, 접촉각 측정 범위: 0-180도).
- [0084] (비교예1)
- [0085] 1.아크릴릭 레진(Ortho-Jet™ REF 1304)의 분말 형태 제품과 액상 형태 제품을 1.5:1 비율로 정량하였다.
- [0086] 2.Vortex mixer를 이용하여 충분한 혼합을 진행한 후, 비교예1를 제작하기 위해 제작한 틀에 혼합물을 투입하였다. 이때, 시편은 지름 1.5cm, 두께 0.5cm의 원형모양 시편이다.
- [0087] 3.고압(약 3기압), 고온(80℃)의 물에서 15분간 혼합물의 열경화하였다.
- [0088] 4.경화된 치과용 레진을 에탄올에 15분간 담그는 세척 과정을 통해 미반응 단량체 및 불순물을 제거하였다.
- [0089] (실시예1)
- [0090] 1.미리 제작한 비교예1의 치과용 레진을 에탄올에서 15분간 2회 세척하여 미반응 단량체 및 불순물을 제거하였다.
- [0091] 2.증류수를 용매로 하여 0.3몰농도의 양쪽성 이온 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린을 충분히 용해시켜, 양쪽성 이온 용액을 제조하였다.
- [0092] 3.열중합 개시제인 2,2-아조비스이소부티로니트릴을 아세톤 용매에 55밀리몰농도로 희석하여 열중합 개시제 용액을 제조하였다. 충분히 세척한 비교예1을 상기 열중합 개시제 용액에 3분간 담지한 후, 15분간 상온에서 건조시켰다.
- [0093] 4.상기 3 과정을 마친 시편을 상기 2과정에서 제작한 상기 양쪽성 이온 용액에 담그고 밀봉하였다. 이후 80℃ 오일 베스에서 24시간동안 그래프트를 진행하였다.
- [0094] 5.제작한 실시예1을 에탄올에서 15분간 세척하여, 미반응 단량체 및 불순물 등을 제거하였다.
- [0095] (실시예2)
- [0096] 1.미리 제작한 비교예1의 치과용 레진을 에탄올에서 15분간 2회 세척하여 미반응 단량체 및 불순물을 제거하였다.
- [0097] 2.상기 실시예1과 다르게 2.5몰농도 NaCl가 용해된 이온 용액을 용매로 하여 0.3몰농도의 양쪽성 이온 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린을 충분히 용해시켜, 양쪽성 이온 용액을 제조하였다.
- [0098] 3.열중합 개시제인 2,2-아조비스이소부티로니트릴을 아세톤 용매에 55밀리몰농도로 희석하여 열중합 개시제 용액을 제조하였다. 충분히 세척한 비교예1을 상기 열중합 개시제 용액에 3분간 담지한 후, 15분간 상온에서 건조시켰다.
- [0099] 4.상기 3 과정을 마친 시편을 상기 2과정에서 제작한 상기 양쪽성 이온 용액에 담그고 밀봉하였다. 이후 80℃ 오일 베스에서 24시간동안 그래프트를 진행하였다.
- [0100] 5.제작한 실시예2를 에탄올에서 15분간 세척하여, 미반응 단량체 및 불순물 등을 제거하였다.
- [0101] 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진은 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린의 존재를 나타내는 특이적 신호인 N1s 영역에서의 콜린 피크 및 P2p 영역에서의 포스페이트 피크가 검출되었다. 또한, 동일한 사용량의 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린을 사용하더라도 무기염을 더 포함하는 실시예2의 경우, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린으로부터 유도된 결합 잔기의 그래프트 비율이 현저하게 향상됨을 확인하였다.

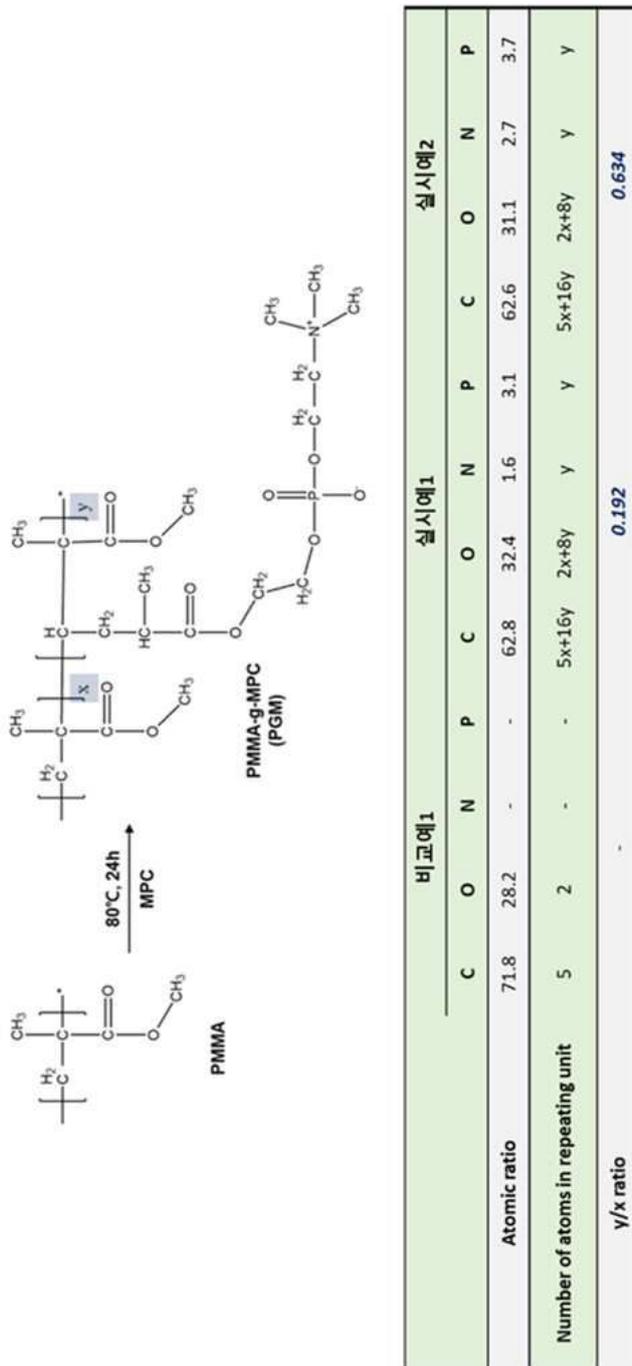
- [0102] 하기 도2에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진을 무기염을 더 포함함에 따라 330%이상 향상된 그래프트 비율(y/x ratio)을 구현할 수 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 본 발명에 따르면 그래프트 비율을 용이하게 조절할 수 있음은 물론 양쪽성 이온을 포함하는 화합물의 사용량을 증가시키지 않고도 이의 비율을 높일 수 있다는 측면에서 경제적인 이점을 제공한다.
- [0103] 또한, 하기 도1에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진을 처리한 시편의 경우, 비교예 1(PMMA, CTRL) 대비 현저하게 낮은 단백질 흡착량이 확인되었다. 구체적으로, 비교예1의 단백질 흡착량을 기준(100%)으로 할 때, 본 발명의 실시예1과 실시예2는 각 56.9%와 43.9%의 단백질 흡착량을 보임을 확인하였다. 특히, 그래프트 비율이 높은 실시예2의 경우, 단백질 흡착 억제 정도에 유효한 상승효과를 나타냈으며, 이와 같은 단백질 흡착량의 정도는 단백질 흡착이 거의 이루어지지 않음을 의미한다 할 수 있다. 반면, 광중합을 이용한 경우, 단백질 흡착량의 정도에서 비교예1과 유사한 수준을 보임을 확인하였다.
- [0104] 또한, 하기 도3에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진을 처리한 시편의 경우, 보다 균일한 표면특성을 구현할 수 있음을 확인하였다. 반면, 비교예1의 경우, 시편의 표면에 불균일한 크랙이 확인되었다.
- [0105] 더불어, 본 발명에 따른 그래프트된 치과용 레진을 처리한 시편의 모든 경우, 30° 이하의 수접촉각을 가짐을 확인할 수 있었다. 그러나, 비교예1의 경우, 실시예1 대비 상대적으로 큰 수접촉각을 나타냄을 확인하였다. 이때, 수접촉각의 값은 그 수치가 작을수록 친수성이 높음을 의미한다.
- [0106] 종합하건대, 본 발명에 따르면 적은 양의 양쪽성 이온을 포함하는 화합물의 사용으로도 보다 향상된 수준의 그래프트 비율을 갖는 치과용 레진을 제공할 수 있고, 기능성 부여 과정에서 발생할 수 있는 성형물의 변형은 물론 광분해로 인한 치과용 레진 표면의 분해를 원천적으로 방지할 수 있는 고기능성의 그래프트된 치과용 레진을 제공할 수 있다. 또한, 상업적으로 유리한 그래프트된 치과용 레진의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0107] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0108] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

