



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103281986 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 17

(21) 申请号 201180063558. 9

代理人 梁晓广 关兆辉

(22) 申请日 2011. 12. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

A61C 7/14(2006. 01)

61/428, 498 2010. 12. 30 US

A61K 6/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 06. 28

CN 101557772 A, 2009. 10. 14,

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 201684030 U, 2010. 12. 29,

PCT/US2011/064356 2011. 12. 12

WO 2008/076739 A2, 2008. 06. 26,

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2005/065568 A1, 2005. 07. 21,

W02012/091902 EN 2012. 07. 05

审查员 岑裕庭

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 小戴维·K·齐纳德 马·特哈津·昂

李·C·益克 詹姆斯·D·克利里

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

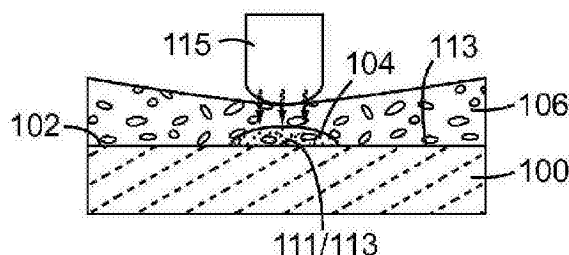
权利要求书3页 说明书27页 附图3页

(54) 发明名称

包括可压缩材料的可粘合牙科用组件和方法

(57) 摘要

本发明提供了牙科用组件及其制备的相关方法。所述牙科用组件包括牙科用制品，所述牙科用制品具有粘合表面和粘合剂，所述粘合剂具有可压缩材料和至少一种可硬化牙科用组合物两者，所述至少一种可硬化牙科用组合物延伸超过所述粘合表面。所述可压缩材料通过第一量的硬化的牙科用组合物联接到所述牙科用制品，所述第一量的硬化的牙科用组合物至少部分地延伸超过所述可压缩材料并接触所述粘合表面。所述硬化的牙科用组合物在小于所述整个粘合表面的表面上延伸。所述可压缩材料的相邻部分包含第二量的未硬化的牙科用组合物，从而保持所述可压缩材料的柔韧性。有利的是，据发现，该构造提高粘合可靠性并且便于制造。



1. 一种制备牙科用组件的方法,包括:

使可压缩材料与牙科用制品的外基部表面接触放置;

将第一量的未硬化牙科用组合物施用到所述可压缩材料和所述外基部表面中的至少一者,其施用方式为使得所述未硬化的牙科用组合物中的至少一些位于所述外基部表面和所述可压缩材料之间;

硬化所述第一量的牙科用组合物的至少一部分以将所述可压缩材料固定到所述外基部表面,其中所述外基部表面的至少一部分未与硬化的牙科用组合物接触;以及

随后将第二量的未硬化牙科用组合物施用到所述可压缩材料,其中当从垂直于所述外基部表面的方向观察时,所述第二量至少部分地围绕所述第一量的硬化部分。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中先执行将第一量的未硬化牙科用组合物施用到所述可压缩材料和所述外基部表面中的至少一者上的操作,然后再使所述可压缩材料接触所述外基部表面。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中先使所述可压缩材料接触所述外基部表面,然后再执行将第一量的未硬化牙科用组合物施用到所述可压缩材料和所述外基部表面中的至少一者上的操作。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中使可压缩材料与所述第一量以及所述外基部表面接触放置的步骤至少部分地压缩所述可压缩材料,以形成所述可压缩材料与整个外基部表面大致互补的构造。

5. 一种制备牙科用组件的方法,包括:

提供牙科用制品,所述牙科用制品具有适于粘合到牙齿的外基部表面;

将第一量的未硬化牙科用组合物施用到所述外基部表面的小于整个外基部表面的一部分上;

使可压缩材料与所述第一量以及所述外基部表面接触放置;

硬化所述第一量以将所述可压缩材料固定到所述牙科用制品;以及

随后将第二量的未硬化牙科用组合物施加到所述可压缩材料,其中当从垂直于所述外基部表面的方向观察时,所述第二量至少部分地围绕硬化的所述第一量。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中使可压缩材料与所述第一量以及所述外基部表面接触放置从而在所述第一量和所述外基部表面之间形成界面边界,所述界面边界与在所述可压缩材料和所述外基部表面之间形成的界面边界共用。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中使可压缩材料与所述第一量以及所述外基部表面接触放置的步骤至少部分地压缩所述可压缩材料,以形成所述可压缩材料与所述整个外基部表面大致互补的构造。

8. 根据权利要求1、权利要求5或权利要求6所述的方法,其中所述第一量和所述第二量具有大致上相同的组成。

9. 根据权利要求1、权利要求5或权利要求6所述的方法,其中所述第一量的填料用量大于所述第二量的填料用量。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中基于所述第一量的总重量计,所述第一量具有的填料用量在60重量%至90重量%的范围内。

11. 根据权利要求1、权利要求5或权利要求6所述的方法,其中当从垂直于所述外基部

表面的方向观察时,所述外基部表面的被施用所述第一量的部分相对于所述外基部表面居中定位。

12.根据权利要求1、权利要求5或权利要求6所述的方法,其中所述外基部表面包括底切结构,所述底切结构选自网孔基部、模制基部以及玻璃研磨基部中的至少一个。

13.根据权利要求1、权利要求5或权利要求6所述的方法,其中所述可压缩材料包括半透明材料,并且硬化所述第一量的步骤包括使光化辐射透过所述可压缩材料中的至少一些。

14.根据权利要求1、权利要求5或权利要求6所述的方法,其中使所述可压缩材料与所述外基部表面接触放置从而使得所述第一量中的至少一些被吸收到所述可压缩材料中,从而在硬化所述第一量时增强所述可压缩材料和所述牙科用制品之间的机械保持力。

15.根据权利要求14所述的方法,其中将所述第一量吸收到所述可压缩材料中的步骤形成互相贯穿网。

16.根据权利要求1、权利要求5或权利要求6所述的方法,其中在硬化后,相对于所述外基部表面的总面积,硬化的所述第一量在所述外基部表面的2%至30%上延伸。

17.根据权利要求16所述的方法,其中在硬化后,相对于所述外基部表面的总面积,硬化的所述第一量在所述外基部表面的5%至20%上延伸。

18.根据权利要求17所述的方法,其中在硬化后,相对于所述外基部表面的总面积,硬化的所述第一量在所述外基部表面的10%至15%上延伸。

19.一种制备牙科用组件的方法,包括:

提供牙科用制品,所述牙科用制品具有适于粘合到牙齿的外基部表面;

使可压缩材料与所述外基部表面接触放置;

将未硬化的牙科用组合物施用到所述可压缩材料和所述外基部表面两者的至少一部分上,使得所述未硬化的牙科用组合物在整个外基部表面的至少一部分上;以及

硬化在所述外基部表面的选定部分上延伸的牙科用组合物,所述外基部表面的所述选定部分的面积小于整个外基部表面的面积,从而将所述可压缩材料固定到所述牙科用制品,其中未在所述外基部表面的所述选定部分上延伸的至少一些牙科用组合物保持未硬化。

20.根据权利要求19所述的方法,其中将未硬化的牙科用组合物施用到所述可压缩材料的步骤包括将所述牙科用组合物吸收到所述可压缩材料中。

21.根据权利要求20所述的方法,其中将所述牙科用组合物吸收到所述可压缩材料中的步骤大致上使所述可压缩材料中充满所述牙科用组合物。

22.根据权利要求19或权利要求21所述的方法,其中所述可压缩材料包括半透明材料,并且所述硬化在所述外基部表面的选定部分上延伸的牙科用组合物的步骤包括使光化辐射透过所述可压缩材料的至少一部分。

23.根据权利要求22所述的方法,其中所述光化辐射由相干光源提供。

24.根据权利要求22所述的方法,其中所述光化辐射被引导通过选择性阻挡所述辐射的掩模元件,以防止硬化未在所述外基部表面的所述选定部分上延伸的所述牙科用组合物。

25.一种牙科用组件,包括:

牙科用制品,所述牙科用制品具有适于粘合到牙齿的外基部表面;

可压缩材料,所述可压缩材料接触所述外基部表面的至少一部分,并且在所述外基部表面的所述至少一部分上延伸;

硬化的牙科用组合物,所述硬化的牙科用组合物被吸收到所述可压缩材料中,并且接触所述外基部表面的小于整个外基部表面的一部分;和

未硬化的牙科用组合物,所述未硬化的牙科用组合物被吸收到所述可压缩材料中,并且当从垂直于所述外基部表面的方向观察时,至少部分地围绕所述硬化的组合物。

26.根据权利要求25所述的组件,其中相对于所述外基部表面的总面积,所述硬化的牙科用组合物在所述外基部表面的2%至30%上延伸。

27.根据权利要求26所述的组件,其中相对于所述外基部表面的总面积,所述硬化的牙科用组合物在所述外基部表面的5%至20%上延伸。

28.根据权利要求27所述的组件,其中相对于所述外基部表面的总面积,所述硬化的牙科用组合物在所述外基部表面的10%至15%上延伸。

包括可压缩材料的可粘合牙科用组件和方法

1. 技术领域

[0001] 本发明提供牙科应用的组件和相关方法。更具体地讲,本发明提供了将牙科用制品粘合到牙齿表面的组件和相关方法。

2. 背景技术

[0002] 涉及牙科用制品粘合到牙齿的牙科学领域应用是多种多样的。一种此类应用为畸齿矫正学专业领域。畸齿矫正学是涉及将患者的畸齿纠正和引导至正确位置的牙科学领域。此类治疗的有益效果包括改善的咬合功能、卫生和美观。

[0003] 畸齿矫正治疗通常使用在治疗过程中暂时粘合到患者牙齿的牙科用制品(或矫正器)。在称为固定矫正器疗法的畸齿矫正治疗类型中,将称为托槽的矫正器固定到患者牙齿的表面上。称为臼齿管的其他矫正器通常固定到患者的后牙(臼齿)。要实施治疗,将不锈钢弹性“U”形弓丝或形状记忆合金置于托槽的狭槽中,其中丝的末端容纳在臼齿管中。虽然弓丝在接合到托槽和臼齿管时是初始偏离的,但随着时间的推移逐渐恢复其初始形状。这样,弓丝的松弛导致牙齿从其初始位置移动到你指定位置。

[0004] 使用粘合剂将畸齿矫正器粘合到牙齿是通用操作。粘合剂通常涂覆到矫正器的粘合表面上。矫正器安装到牙齿上后,粘合剂被硬化以产生强效粘合。合适的畸齿矫正粘合剂应提供高强度,以在整个畸齿矫正治疗过程中保持矫正器和牙齿之间的持续和牢固粘合,该过程可持续两年或更久。然而,粘合剂的粘合不应太有力而使得矫正器在治疗结束时移除变得过于困难。理想的粘合剂也应具有适当的粘合度和粘度,以避免矫正器置于牙齿上之后移位,并有利于畸齿矫正医师的处理。

[0005] 常规的粘合剂是填充有大量硬填料,例如石英或二氧化硅填料的聚合物树脂。在粘合步骤中,通常将过量粘合剂施用到矫正器的粘合表面,因为粘合剂需要用作间隙填料。当牙齿表面和矫正器的粘合表面之间存在偏差时,粘合剂填充矫正器和牙齿之间的空间,以保持粘合并且抑制空隙的形成,该空隙可导致食物陷入并引起牙斑。当矫正器完全压靠在牙齿上时,过量的粘合剂沿着基部的周边挤出。所述过量粘合剂称为“毛边”,通常由医师在粘合剂硬化之前手工移除。

[0006] 粘合剂毛边的存在可为不利的。毛边的移除是耗时的,尤其是由于矫正器的意外扰动可对粘合可靠性产生负面影响。另外,过量粘合剂的不完全移除是有问题的。不完全移除在后牙区域中和钩状矫正器之后是特别常见的,其中过量是有限的。如果未完全移除,过量的粘合剂提供了细菌积聚的部位。此类细菌可攻击并且降解基础牙齿结构,导致牙齿的脱钙和脱色。另外,暴露的粘合剂表面很容易被食物或饮料染色。最后,硬填料的存在使粘合剂一旦硬化就难以移除,并且使患者产生不适。

[0007] 使用可压缩材料的改善的组件、方法和套件在美国专利公开No. 2008/0096150 (Cinader)中有所公开。这些可有利地应用于将牙科用制品如畸齿矫正器粘合到牙齿。例如,能够填充畸齿矫正器基部的表面和牙齿结构之间间隙的可压缩材料可与未填充或稍微填充可硬化牙科用组合物组合,从而得到畸齿矫正粘合剂。当涂覆有该组合的矫正器座置

到牙齿上时,过量的牙科用组合物从可压缩材料的侧向挤出,而可压缩材料保留在矫正器和牙齿之间。有利的是,不必要清除毛边。因为过量的牙科用组合物是未填充的或稍微填充的,所以可保留在牙齿上,并且可在患者刷牙的适当的时候清除。

3. 发明内容

[0008] 使用美国专利公开No.2008/0096150(Cinader)中所公开的可压缩材料的多组分体系代表了本领域中的重大进展。然而,对确保该概念可用于多种制品、牙科用组合物和可压缩材料存在着持续的关注。特别要关注的是将可压缩材料和牙科用组合物的组合附接到牙科用制品的方法。牙科用制品通常具有底切结构,以允许在各种情况下牢固粘合到特定的牙科用制品。牙齿矫正器通常将基部表面与底切结构粘合,以通过机械保持力提供足够的粘合强度。

[0009] 在一个方面,提供了制备牙科用组件的方法。所述方法包括:使可压缩材料与牙科用制品的外基部表面接触放置;将第一量的未硬化牙科用组合物施用到可压缩材料和外基部表面中的至少一者,其施用方式为使得未硬化的牙科用组合物中的至少一些位于外基部表面和可压缩材料之间;硬化的第一量的牙科用组合物的至少一部分以将可压缩材料固定到外基部表面,其中外基部表面的至少一部分未与硬化的牙科用组合物接触;以及将第二量的未硬化牙科用组合物施用到可压缩材料,其中当从垂直于外基部表面的方向观察时,第二量至少部分地围绕第一量。

[0010] 在另一方面,提供了一种制备牙科用组件的方法,所述方法包括:提供牙科用制品,所述牙科用制品具有适于粘合到牙齿的外基部表面;将第一量的未硬化牙科用组合物施用到外基部表面的小于整个外基部表面的一部分上;使可压缩材料与第一量以及外基部表面接触放置;硬化第一量以将可压缩材料固定到牙科用制品;以及将第二量的未硬化牙科用组合物施用到可压缩材料,当从垂直于外基部表面的方向观察时,第二量至少部分地围绕第一量。

[0011] 在又一个方面,提供了制备组件的方法,所述方法包括:提供牙科用制品,所述牙科用制品具有适于粘合到牙齿的外基部表面;

[0012] 使可压缩材料与外基部表面接触放置;将未硬化牙科用组合物施用到可压缩材料和外基部表面的至少一部分上;以及硬化在外基部表面的一部分的上方延伸的牙科用组合物,所述外基部表面的所述部分的面积小于整个外基部表面的面积,从而将可压缩材料固定到牙科用制品,其中至少一些未在外基部表面的一部分的上方延伸的牙科用组合物保持未硬化。

[0013] 在又一个方面,提供了牙科用组件,所述牙科用组件包括:牙科用制品,所述牙科用制品具有适于粘合到牙齿的外基部表面;可压缩材料,其接触外基部表面的至少一部分并且在整个外基部表面的至少一部分上延伸;硬化的牙科用组合物,其被吸收到可压缩材料中并且接触外基部表面的小于整个外基部表面的一部分;以及未硬化的牙科用组合物,其被吸收到可压缩材料中并且当从垂直于外基部表面的方向观察时至少部分地围绕硬化的组合物。

[0014] 限制硬化的牙科用组合物相对于牙科用制品表面积的覆盖面积的步骤提供了多种意想不到的优点。第一,可压缩材料的柔韧性在很大程度上得到保留,使粘合期间粘合组

件与牙齿表面的贴合性得到改善。第二,该构造允许牙科用组合物用于将可压缩材料固定到牙科用制品,所述牙科用制品被未硬化牙科用组合物部分或完全包封。这又减少或消除了可充当在牙科用制品表面积边缘处的失效界面的界面边界,从而增加了粘合可靠性。第三,这些方法允许在表面积上定制可压缩材料的厚度,从而改善粘合期间粘合组件与牙齿表面的贴合度。最后,这些方法明显有利于这些牙科用组件的制造。

4. 附图说明

- [0015] 图1为根据本发明一个实施例的牙科用组件的某些元件的侧面剖视图;
- [0016] 图2为显示制备图1中表示的牙科用组件半成品的步骤的侧面剖视图;
- [0017] 图3为显示图1和2中表示的牙科用组件半成品的侧面剖视图;
- [0018] 图4为显示图1-3中表示的牙科用组件成品的侧面剖视图;
- [0019] 图5为根据本发明另一个实施例的牙科用组件的元件的侧面剖视图;
- [0020] 图6为显示制备图5中表示的牙科用组件的步骤的侧面剖视图;
- [0021] 图7为显示图5和6中表示的牙科用组件成品的侧面剖视图;
- [0022] 图8为根据本发明又一个实施例的可粘合畸齿矫正器的侧正视图;
- [0023] 图9为根据本发明又一个实施例的包装制品的透视图,该包装制品具有部分打开的覆盖件。

5. 具体实施方式

[0024] 本文所述的组件和方法包括可填充牙科用制品表面(如,畸齿矫正器的基部)和牙齿结构之间的间隙的可压缩材料。本文所述的组件和方法任选地包括可压缩材料和可硬化牙科用组合物的组合,所述可硬化牙科用组合物可有利地为未填充的或稍微填充的。可压缩材料和未填充的或稍微填充的可硬化牙科用组合物的组合在硬化时可提供足够的应用处理特性和足够的粘合特性,同时可根据需要允许医师简化过量牙科用组合物的移除。或者,此类过量的未填充或稍微填充可硬化或硬化牙科用组合物通常可在几天内通过刷牙移除。

[0025] 本发明的组件和方法包括在牙科用制品施用到牙齿结构并且硬化可硬化牙科用组合物时成为粘合的一部分的可压缩材料。如本文所用,“可压缩材料”为在施加压力时体积减少的材料,所述施加压力通常用于将牙科用制品放置和/或定位于牙齿结构上。通常用于将牙科用制品放置和/或定位于牙齿结构上的力为施用到面积为0.0164平方英寸粘合基部的0.5至5磅力,其对应于0.2至2.0兆帕(MPa)的计算压力。压缩体积/初始体积的比率(即,压缩率)将根据所用的可压缩材料而变化。然而,压缩率通常为0.9至0.001,在某些实施例中为0.7至0.01,并且在其他某些实施例中为0.5至0.1。

[0026] 如本文所用,可压缩材料可包括弹性和/或非弹性材料。弹性可压缩材料包括在用于压缩材料的压力释放后,优选地在例如室温或口温下在30秒内基本上回弹(如,回弹到初始体积的至少99%)的材料。弹性可压缩材料的例子包括(但不限于)聚合物泡沫、弹性稀松布、弹性非织造布以及它们的组合。

[0027] 非弹性可压缩材料为在用于压缩材料的压力释放后,优选地在例如室温或口温下在30秒内基本上不回弹,即回弹到初始体积的至多50%,在某些实施例中至多25%、10%或甚

至5%的材料。非弹性可压缩材料的例子包括(但不限于)易碎材料(如,交联聚合物泡沫、玻璃泡、玻璃纤维、陶瓷纤维以及它们的组合)和其他无回弹材料(如,极软材料,即材料的最软和延展状态)。基本上不回弹的材料例子包括(但不限于)基本上不回弹的泡沫、基本上不回弹的纤维和/或纤维垫、具有空隙(其中空隙在压缩时至少部分收缩,如,由纸材、聚合物和/或聚合物泡沫制成的可收缩蜂巢结构)的材料、针织织物结构以及它们的组合。对于一些实施例,非弹性可压缩材料可为有利的之处在于:在牙科用制品放置和/或定位于牙齿结构上之后(如,在牙科用组合物的硬化和/或固化之前和/或期间)不需要保持用于压缩可压缩材料的压力。

[0028] 多种可压缩材料可用于本发明的组件和方法,包括例如多孔材料、泡沫材料以及包括囊泡的材料。可压缩材料可为亲水材料、疏水材料或它们的组合。可压缩材料可为任何颜色,对于某些实施例,白色或灰白色可压缩材料为优选的。在某些实施例中,不透明的或有颜色的可压缩材料可有助于在移除矫正器之后观察留在牙齿表面上的任何材料。可压缩材料在不均匀厚度上可为一致的。可压缩材料可为层(如单层或多层)的形式。多层可压缩材料可包括相同的层和/或彼此不同的层。

[0029] 包含可压缩材料的组件还可包含接触可压缩材料的附加组分。例如,组件还可包含接触可压缩材料的净水剂(如,沉淀二氧化硅和/或分子筛),以在使用期间提高耐水性。对于另一个例子,组件还可包含接触(如,嵌入或粘合到)可压缩材料的填料(如,氟代铝硅酸盐玻璃颗粒),以对可压缩材料的物理和粘合特性进行改性。

[0030] 在一些实施例中,可压缩材料为或包含任选地部分硬化的可硬化泡沫牙科用组合物,例如牙科用粘合剂或底漆。例如含甲基丙烯酸酯的可硬化牙科用组合物可使用烃类发泡剂(如,丙烷、异丁烷或它们的组合,例如丙烷和异丁烷的按重量计1:1混合物)发泡。

[0031] 对于其中可压缩材料为多孔材料的实施例,多种多孔材料可用于本发明的组件和方法。如本文所用,“多孔材料”为包含孔(如,空隙和/或导管)的材料。在优选的实施例中,孔彼此连通,以使得其中包含的材料(如,可硬化牙科用组合物)可以例如在多孔材料压缩期间在孔之间流通(如,渗透)。在此类实施例中,可选择多孔材料和可硬化牙科用组合物的表面能,例如具有小差异,以使得可硬化牙科用组合物可湿润可压缩材料,从而有助于可硬化牙科用组合物在硬化之前保持在多孔材料中,并且提供增强的机械性能和水解稳定性。

[0032] 示例性多孔材料包括泡沫(如,聚合物泡沫,包括例如纤维素泡沫、玻璃泡沫、聚合物泡沫以及它们的组合)、海绵、非织造织物、玻璃纤维(如,玻璃棉)、陶瓷纤维、棉纤维、纤维素纤维、织造垫、非织造垫、稀松布以及它们的组合。示例性材料在例如美国专利No.4,605,402(Iskra)、No.4,865,596(Weisman等人)、No.5,614,570(Hansen等人)、No.6,027,795(Kabra等人)、No.6,645,618(Hobbs等人);日本专利No.JP63170437(Sakadou等人);以及Nacht et al.,“The micro sponge:a novel topical programmable delivery system,”in Topical Drug Delivery Formulations,D.W.Osborn and A.H.Amman(Eds.),Marel Dekker,New York,pp.299-325(1990)(Nacht等人,“微海绵:新型局部可编程递送体系”,载于《局部药物递送制剂》,D.W.Osborn和A.H.Amman编辑,纽约马塞尔·德克尔公司,第299-325页,1990年)中有所描述。

[0033] 对于其中可压缩材料包括纤维的实施例,纤维可任选地系在一起(如,使用活性硅烷、可固化树脂或胶态二氧化硅)形成垫或稀松布。在某些实施例中,垫可以例如使用短切

玻璃或其他松弛结合的纤维制备。任选地,纤维可以暂时包封到片材或卷材中,以便有助于使用例如水溶性或可分散密封剂(如,聚乙烯醇)进行切割和处理。在此类实施例中,垫可以切成所需的形状,并且附接到托槽的外基部表面,然后可洗掉暂时密封剂。在某些实施例中,非织造结构可用作负载加固材料(如,短切纤维)的载体,以提高固化时形成的复合物的强度。

[0034] 任选地,熔喷纤维形成工艺用于制备可压缩材料。标准熔喷纤维形成工艺在共同转让的美国专利公开No.2006/0096911(Brey等人)中公开。吹塑微纤维(BMF)是由进入和流动经过模具的熔融聚合物产生,流动物在整个模具宽度上分布于模具腔中,并且聚合物通过一系列的孔口从模具流出而成为原丝。在一个实施例中,加热的空气流流经空气歧管和邻近构成模具出口(模头)的一系列聚合物孔口的气刀组件。可对该受热空气流进行温度和速度调节,以将聚合物原丝细化(拉细)至所需的纤维直径。BMF纤维在该湍流空气流中朝旋转表面传送,它们在该表面聚集而形成网。

[0035] 按常规,“吹塑微纤维”是通过使液化成纤材料穿过模具中的细孔口挤出为高速气体流而制备的离散、极细、不连续的纤维,其中挤出的材料首先通过气体流变细,然后固化为纤维堆,收集于穿过气体流横向移动的小网孔金属丝筛网上。筛网中的开口允许部分气体流通过,但纤维以平坦或恒定厚度的粘性卷材收集于筛网上。卷材在从收集筛网移除后,最常见以其收集形式使用,并且切成可用的尺寸。

[0036] 在某些实施例中,可压缩材料可包括包含所有或部分可硬化牙科用组合物的纤维(如,氟代铝硅酸盐玻璃纤维)。

[0037] 聚合物泡沫可包括例如美国专利No.5,770,636(Wernsing等人)和No.5,817,704(Shively等人)中所述的开孔泡沫;例如Westerman et al.,British Journal of Sports Medicine,36:205-208(2002)(Westerman等人,《英国运动医学杂志》,第36卷,第205-208页,2002年)中所述的闭孔泡沫;或它们的组合。或者,闭孔泡沫如在例如美国专利No.6,645,618(Hobbs等人)中所述进行取向和微纤维化,则可转化为多孔纤维制品。在制备期间可以例如使用高分子电解质或官能化粒子对泡沫结构表面的亲水/亲脂平衡进行改性,例如在美国专利No.6,750,261(Clear等人)中所述。在一些实施例中,泡沫可通过热、化学(如,酸蚀刻、电晕处理、等离子蚀刻、辉光放电或火焰处理)和/或光化学(如,紫外线照射)方式进行表面改性。

[0038] 在某些实施例中,聚合物泡沫具有至少50体积%、优选地至少70体积%、更优选地至少85体积%以及甚至更优选地至少95体积%的空隙体积。在某些实施例中,聚合物泡沫具有至多99.9体积%、优选地至多99.5体积%、更优选地至多99体积%以及甚至更优选地至多98体积%的空隙体积。对于其中聚合物的堆密度通常接近1.0的聚合物泡沫,泡沫密度可与空隙体积密切相关。

[0039] 在某些优选的实施例中,组件还可包括至少部分在多孔材料孔内的可硬化牙科用组合物。对于此类实施例,至少80体积%、优选地至少90体积%以及更优选地100体积%的空隙体积填充有可硬化牙科用组合物。

[0040] 对于其中可压缩材料为多孔泡沫(如,纤维素泡沫、玻璃泡沫、陶瓷泡沫、聚合物泡沫以及它们的组合)的某些实施例,可通过本领域已知的多种方法来制备泡沫。例如,可通过将一种或多种发泡剂掺入材料并且活化发泡剂来制备多孔泡沫。发泡剂也称为起泡剂,

可用于泡沫塑料、橡胶和热固性树脂,从而将微孔结构赋予材料。当加热到其活化温度时,化学发泡剂通过分解释放气体来形成孔。在另一方面,物理发泡剂在室温下通常是液体,在加热时挥发。也可通过将气泡或中空囊泡分散到材料中、或使用包封物理发泡剂并且在加热时扩张到气泡中的微球体来制备泡沫。或者,可通过混合油包水乳液、热或化学聚合油相、然后移除水来制备开孔泡沫。对于其中可压缩材料为多孔泡沫的某些实施例,可通过发泡以及任选地至少部分硬化可硬化牙科用组合物来制备多孔泡沫。例如含甲基丙烯酸酯的可硬化牙科用组合物可使用烃类发泡剂(如,丙烷、异丁烷或它们的组合,例如丙烷和异丁烷的按重量计1:1混合物)发泡。

[0041] 对于其中可压缩材料包括囊泡的实施例,囊泡优选地为中空的,并且可通过牙科用矫正器施用到牙齿结构期间遇到的常压而破裂。任选地,包括囊泡的组件还可包括至少部分位于囊泡外表面上的可硬化牙科用组合物。任选地,包括中空囊泡的组件还可包括至少部分位于囊泡内的可硬化牙科用组合物。任选地,包括中空囊泡的组件还可包括囊泡的至少一部分的内部液体(如,水性或非水性液体)。例如,包括中空囊泡的组件还可包括囊泡的至少一部分的内部的水,所述水可在囊泡被压缩破裂时释放。例如,如果可压缩材料包括在溶解和/或分散时可为有益的水溶性或可分散材料(如,聚丙烯酸),那么水在压缩时释放可为有用的。水的释放也可开始酸-碱硬化反应。或者,囊泡可包含一半氧化还原对,并且在释放时开始硬化反应。可使用多种囊泡,包括例如微囊泡(即,通常具有小于10微米直径的囊泡)、中空玻璃微珠(如,玻璃气泡)、中空塑料微珠、陶瓷气泡以及它们的组合。示例性材料在例如美国专利No.4,303,730(Torobin)、No.4,336,338(Downs等人)、No.5,045,569(Delgado)和No.5,861,214(Kitano等人)中公开。

[0042] 本发明的组件和方法包括牙科用制品和可压缩材料。在某些实施例中,组件包括附接到牙科用制品表面的可压缩材料层。具有附接到其表面的可压缩材料的牙科用制品应该有别于在预涂覆粘合剂上具有隔离基底(如,隔离衬垫)的牙科用制品(如,预涂覆正畸器)。与设计为在制品使用之前或期间移除的隔离基底相反,附接到牙科用制品表面的可压缩材料设计为在制品使用期间保留在牙科用制品上,事实上,在将牙科用制品和可硬化牙科用组合物施用到牙齿结构并且硬化该可硬化牙科用组合物时成为粘合的部分。

[0043] 对于本发明组件和方法的实施例,其中所述组件包括具有外基部表面和可压缩材料的牙科用制品,可压缩材料可具有这样的尺寸和形状使得可压缩材料可在制品的外基部表面上形成连续层。对于可供选择的实施例,可压缩材料可具有这样的尺寸和形状使其可在制品的表面上形成不连续层(如,中心孔)。

[0044] 可压缩材料可形成面积大于制品外基部表面、与制品的外基部表面共延、或小于制品的外基部表面的层。对于某些实施例,面积小于制品的外基部表面的层可有利地排列在制品的外基部表面上,以防止可压缩材料在压缩时延伸出制品的外基部表面。

[0045] 可压缩材料可任选地包括两种或更多种可根据需要排列的不同材料。例如在某些实施例中,垫或稀松布可由两种或更多种不同类型的纤维制成,其中每种类型的纤维分布在整个垫或稀松布上。在其他实施例中,垫或稀松布可由两种或更多种不同类型的纤维制成,其中每种类型的纤维未分布在整个垫或稀松布上。例如,一种类型的纤维可以基本上位于一层中(如,在邻近制品外基部表面的侧面上形成更密集材料),并且另一种类型的纤维可以基本上位于另一层中(如,在邻近牙齿表面的侧面上形成更高耸材料)。对于另一个例

子,一种类型的纤维可以基本上靠近垫或稀松布的周边定位(如,形成更密集材料和/或密封可压缩材料的边缘),并且另一种类型的纤维可以基本上靠近垫或稀松布的中心定位(如,形成更高耸材料)。对于某些实施例,不同的垫或稀松布可用于不同的牙齿。例如,用于臼齿的垫或稀松布可比用于门牙的垫或稀松布更高耸。在某些实施例中,两种或更多种具有不同垫或稀松布、旨在用于不同牙齿上的矫正器可类似于例如美国专利申请公开 No.2006/0207893(Cinader等人)中所述组合成单个包装。

[0046] 制备具有附接到其基部的可压缩材料的牙科用制品的示例性方法在图1-4中示出。该方法包括两个通用步骤:1)将可压缩材料联接到牙科用制品,以及2)用合适的未硬化牙科用组合物填充可压缩材料。

[0047] 图1示出了制备示例性牙科用组件的第一步(以数字110广泛标示,并且在图4中显示出完成)。在该步骤中,提供了牙科用制品100。牙科用制品100具有适于粘合到牙齿结构的外基部表面102。牙科用制品100可表示多种可粘合牙科用制品中的任何一者,包括(但不限于)牙冠、牙桥、镶面、镶嵌物、高嵌体、填充物、畸齿矫正器和装置以及假牙(如,局部托牙或全口托牙)。将一小滴第一量104的未硬化的可硬化牙科用组合物选择性施用到表面102的一部分上。如图所示,第一量104在一些、但不是所有表面102上延伸。任选地并且如图所示,第一量104接触表面102的居中定位部分,而不接触邻近牙科用制品100边缘的表面102部分。

[0048] 如果需要,可将两个或更多个量的牙科用组合物施用到表面102上。例如,如果表面102的形状是矩形,可施用四个离散的未硬化组合物小滴,每一小滴在表面102的每个角处。如图所示,第一量104的小滴的直径与表面102的直径相比相对较小。

[0049] 在一些实施例中,第一量104的小滴(或多个小滴)在表面102的整个面积上延伸,该面积为牙科用制品100的表面102的总表面积的至多90%、至多70%、至多50%、至多40%、至多30%、至多25%、至多20%、至多15%、至多10%或至多5%。在一些实施例中,第一量104的小滴具有的覆盖面积为牙科用制品100的表面102的总表面积的至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至少大部分7%、至少10%或至少15%。

[0050] 如图1中进一步示出,具有第一主表面107和第二主表面109的多孔可压缩材料106设置在牙科用制品100的表面102上。可压缩材料106中的孔沿着垂直于可压缩材料106的第二主表面109的方向渗透(互连)穿过可压缩材料106中的至少一些。在该实施例中,可压缩材料106包含半透明材料,允许可压缩材料106透过光化辐射。在一些实施例中,如本文所示出,可压缩材料具有的侧向尺寸和形状与基础表面102的侧向尺寸和形状基本上匹配。优选地,可压缩材料106的厚度足以填充在牙科用制品100粘合期间压靠在牙齿表面上时可存在的任何间隙。

[0051] 在下一步中,如图2中所示出,可压缩材料106的第二主表面109与第一量104以及牙科用制品100的表面102接触设置。随着可压缩材料106的底部接合牙科用制品100,可压缩材料106优选地为至少部分压缩的。即使可压缩材料106松弛时也不与表面102匹配,该步骤有利地使可压缩材料106推向基本上与表面102互补的构造,从而增强这两个组件之间的接触。

[0052] 任选地,如图2中所示出,使可压缩材料106接触第一量104放置的步骤可引起基本上所有第一量104被吸收到可压缩材料106的孔中。在该构造中,界面边界111在第一量104

和表面102之间形成,其通常与可压缩材料106和表面102之间形成的界面边界113共享。在可供选择的实施例中,只有第一量104中的一些被吸收到可压缩材料106中,并且第一量104中的一些被保留在可压缩材料106和牙科用制品100之间的界面或保留在存在于牙科用制品100的表面102上的底切结构中。在一些实施例中,第一量104可在可压缩材料106接触表面102之前或之后加入可压缩材料106。

[0053] 在可压缩材料106完全压靠在牙科用制品100上之后,固化光115设置在第一量104上,亦如图2中所示出。然后,固化光115产生透过可压缩材料106的光化辐射,以硬化或部分硬化的第一量104,提供图3中示出的组件。刚才硬化的第一量104'将可压缩材料106和牙科用制品100彼此粘合性地固定。要注意的是,硬化的第一量104'可以或不可以完全穿过可压缩材料106的厚度延伸。

[0054] 硬化的第一量104'在整个牙科用制品100的表面102的相对小部分的总表面延伸是有利的。在一些实施例中,硬化的第一量104'在整个牙科用制品100的表面102的总表面积 of 至多90%、至多70%、至多50%、至多40%、至多30%、至多25%、至多20%、至多15%、至多10%或至多5%上延伸。在一些实施例中,硬化的第一量104'在整个牙科用制品100的表面102的总表面积的至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至少大部分7%、至少10%或至少15%上延伸。

[0055] 硬化的第一量104'可以化学粘合到牙科用制品100和可压缩材料106中的一者或二者。如本文所用,“化学粘合”意指通过化学方式(如,通过共用电子对例如共价键合、配位共价键合、酸-碱相互作用例如Bronsted-Lowry(布朗斯特-劳里)反应等等,包括它们的组合)粘合或连接。例如可硬化牙科用组合物(如,可硬化树脂、玻璃离聚物、树脂改性玻璃离聚物和/或环氧树脂)可以硬化,从而将可压缩材料106化学粘合到牙科用制品100的表面102。

[0056] 硬化的第一量104'也可机械粘合到可压缩材料106和牙科用制品100二者。如本文所用,“机械粘合”意指通过物理方式(如,使用钩、环、突起、范德华相互作用、离子键等等,包括它们的组合)粘合或连接,并且在某些实施例中利用网孔提供的底切(如,在VICTORY SERIES牌托槽上,加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA))和玻璃粗粒(如,在陶瓷托槽上,如美国专利No. 5,108,285(Tuneberg)中所描述)。例如,硬化的第一量104'可渗透到可压缩材料106和定位于牙科用制品100表面102上的底切二者中,从而增强这些组件之间的机械保持力。在优选的实施例中,硬化的第一量104'吸收到可压缩材料106中产生互相贯穿网。

[0057] 优选地,大硬化的第一量104'的部分保留在可压缩材料106内。该方法引人注目的优点是多孔组分例如可压缩材料106的使用允许可压缩材料106平坦地接合邻近硬化的第一量104'的表面102。此类构造有助于避免未填充间隙的形成,并且可有助于提供更强和更可预见的粘合。在一些实施例中,至少50%、至少70%、至少80%、至少85%、至少90%、至少95%或至少97%的硬化的第一量104'保留在可压缩材料106内。优选地,未保留在可压缩材料106内的硬化的第一量104'的部分保留在存在于牙科用制品100表面102上的底切结构内。

[0058] 在图4中示出的最终步骤中,第二量108的未硬化的可硬化牙科用组合物施用到可压缩材料106,从而得到完整的牙科用组件110。如图4中所示出,硬化的第一量104'接触当从垂直于表面102的方向观察时相对于整个表面102居中定位的表面102的一部分。从垂直

于表面102的方向观察,第二量108完全围绕硬化的第一量104'。作为替代形式,当从垂直于表面102的方向观察时,第二量108可以仅部分围绕硬化的第一量104'。

[0059] 第二量108可通过本领域已知的方法施用到所有或部分可压缩材料106,所述方法包括(但不限于)涂覆、喷雾、浸渍、涂刷等等。在一些实施例中,可压缩材料106基本上充满第二量108,使得硬化的第一量104'和未硬化的第二量108替换包含在可压缩材料106内的基本上所有空隙或孔。

[0060] 在一些实施例中,第一量104和第二量108具有基本上相同的化学组合物。或者,第一量和第二量可为不同的,但具有类似的组成。例如,第一量104和第二量108二者可衍生自相同的未填充可硬化树脂,例如TRANSBOND XT牌底漆(加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA))。或者,第一量104和第二量108可衍生自相同的通用树脂类型,但具有不同水平的填料用量。例如,一种组合物可为TRANSBOND XT牌底漆,而其他可为TRANSBOND XT牌轻固化粘合剂(加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA))。在优选的实施例中,第一量104具有的填料用量大于第二量108的填料用量。例如第一量104可具有基于第一量104的总重量60至90重量%范围内的填料用量,而第二量108可具有基于第二量108的总重量小于60重量%的填料用量。

[0061] 如上所述,可压缩材料106与第一量104和第二量108的组合,能够通过粘合将制品100牢固地固定到牙齿结构,所述粘合具有的强度足以抵抗从牙齿结构的无意脱离。

[0062] 可以采用其他选择。例如,第二量108可施用到基本上均匀或不均匀的可压缩材料106。可硬化牙科用组合物可在可压缩材料106上图案化。在一些实施例中,第二量108可以是两部分可硬化牙科用组合物(如,化学固化底漆)的一部分,并且两部分可硬化牙科用组合物的第二部分可施用到牙齿表面。在其他实施例中,第二量108可包含一部分氧化还原对,另一部分氧化还原对可在恰好放置于牙齿上之前施用到第二量108。

[0063] 在某些实施例中,可压缩材料106与牙科用制品100的表面102的连接可通过喷砂处理增强,例如Akin-Nergiz et al., *Fortschritte der Kieferorthopädie* (1995) 56(1): 49-55 (Akin-Nergiz等人,《畸齿矫正学进展》,1995年,第56卷,第1期,第49-55页); Atsu et al., *Angle Orthodontist* (2006) 76(5): 857-862 (Atsu等人,《牙齿矫正医师观点》,2006年,第76卷,第5期,第857-862页); Mujagic et al., *J. of Clinical Orthodontics* (2005) 39(6): 375-382 (Mujagic等人,《临床畸齿矫正学杂志》,2005年,第39卷,第6期,第375-382页); Newman et al., *American J. of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* (1995) 108(3): 237-241 (Newman等人,《美国畸齿矫正学和牙面矫形术杂志》,1995年,第108卷,第3期,第237-241页); 以及 Wiechmann, *J. of Orofacial Orthopedics* (2000) 61(4): 280-291 (Wiechmann,《口面矫形术杂志》,2000年,第61卷,第4期,第280-291页)中所描述。总之,处理包括使用以商品名 Rocatec Plus 得自明尼苏达州圣保罗3M公司(3M, St. Paul, MN)的二氧化硅涂覆氧化铝喷砂介质喷砂表面102。喷砂处理可使用例如以商品名 Rocatec Jr. 得自明尼苏达州圣保罗3M公司(3M, St. Paul, MN)的喷砂模块进行,其中模块设置为2.8巴持续二至三秒,距离为一厘米。然后可将硅烷溶液(如,溶于乙醇的硅烷,以商品名 3M ESPE Si1 得自明尼苏达州圣保罗3M公司(3M, St. Paul, MN))施用到表面102,并且允许在室温下干燥至少五分钟。硅烷存在于表面102上可进一步增强含甲基丙烯酸酯树脂与表面102的粘合。

[0064] 组件110可任选地包括接触可压缩材料106的牙科用组合物附加层(如, 畸齿矫正粘合剂、畸齿矫正底漆或它们的组合, 未在图4中示出)。特别地, 此类附加层可位于表面102和可压缩材料106之间, 相对于表面102的可压缩材料106上, 或二者兼有。此类层可以或不可以覆盖相同的面积, 并且可以独立地为在所有或部分可压缩材料106上延伸的不连续的(如, 图案化层)或连续的(如, 非图案化)材料。

[0065] 图5-7示出了制备根据另一个实施例的牙科用组件210(如图7中所示出)的示例性方法。在方法的第一步骤中, 如图5中所示出, 提供了牙科用制品200和可压缩材料206。牙科用制品200具有适于粘合到牙齿的外基部表面202, 并且具有暴露表面201的可压缩材料206接触沿着表面202的牙科用制品200。

[0066] 在第二步骤中, 未硬化的可硬化牙科用组合物208施用到可压缩材料206、并且吸收到可压缩材料206中, 从而得到图6中示出的构造。任选地和如图所示, 未硬化组合物208充满可压缩材料206, 使其也接触沿着表面202的牙科用制品200。在该饱和状态下, 可压缩材料206和未硬化组合物208是互相共延的。优选地, 可压缩材料206和未硬化组合物208一起形成通常占据与组成成分相同的空间体积的互相贯穿网。

[0067] 在第三步骤中, 亦如图6中所示出, 固化光215发射光化辐射穿过可压缩材料206, 从而选择性硬化表面202局部区域203上的组合物208。如图所示, 局部区域203与表面202共延, 并且具有的表面积小于表面202的总表面积。任选地和如图所示, 固化光215至少部分压缩可压缩材料206, 以限制光散射量, 从而避免组合物208的过大面积硬化。任选地, 组合物208的选择硬化可使用固化光215高精度实现, 所述固化光是相干光源, 例如激光。作为另一种选择, 光化辐射可被导向穿过掩蔽元件, 该掩蔽元件选择性阻挡辐射, 以防止未在表面202的局部区域203上延伸的组合物208的硬化。

[0068] 未硬化组合物208的硬化产生硬化的组合物204'(如仅在图7中示出), 其通过阴影使硬化的组合物204'与仍然未硬化的牙科用组合物208的量区别。硬化的组合物204'延伸出表面202的局部区域203, 并且在暴露的表面201终止。如图所示, 未硬化组合物208未在局部区域203上延伸的部分保持未硬化, 并且至少部分地围绕硬化的组合物204'。界面边界211在硬化组合物204'和表面202之间形成, 其通常与可压缩材料206和表面202之间形成的界面边界213共享。

[0069] 图8示出了包括矫正器11、在这种情况下为畸齿矫正托槽的组件10的示例性实施例。还可以想到其他矫正器例如颊面管、扣、鞘、咬合开启工具、舌面保持器、带、楔和其他附件。矫正器11包括基部12, 连同从基部12向外延伸的主体14。基部12可以是由金属、塑料、玻璃、陶瓷或它们的组合制成的凸缘。基部12可包括类网孔结构, 例如细丝筛网或具有底切结构的模制基部。基部12可包括粒子(例如碎片、粗粒、球体或任选地包括底切的其他结构)。或者, 基部12可以是由一个或多个至少部分硬化的牙科用组合物层形成的定制基部。四个配合翼16连接到主体14, 并且弓丝槽18延伸通过配合翼16之间的空间。

[0070] 基部12、主体14和配合翼16可由适用于口腔并且具有足以经受处理期间施用的矫正力的强度的多种材料中的任何一种制成。合适的材料包括例如金属材料(例如不锈钢)、陶瓷材料(例如单晶或多晶氧化铝)和塑料材料(例如纤维增强聚碳酸酯)。任选地, 基部12、主体14和配合翼16整体制成一体部件。

[0071] 可压缩材料306、牙科用组合物的硬化的第一量304'和牙科用组合物的未硬化的

第二量308在整个基部延伸。可压缩材料306与第一量304'和第二量306结合发挥作用,以通过粘合将矫正器11牢固地固定到患者的牙齿,所述粘合具有的强度足以抵抗在处理过程中从牙齿的无意脱离。第一量304'和第二量306和可压缩材料306相关的方面、选项和优点已结合牙科用组件110、210进行了描述,并且本文不会重复。

[0072] 任选地,矫正器11制造商或供应商提供了预附接到可压缩材料306的可硬化牙科用组合物。在优选的实施例中,提供了其中具有可硬化牙科用组合物的可压缩材料306。对于其中可压缩材料306由制造商连接到矫正器11基部12,并且以其中具有可硬化牙科用组合物的组件提供的实施例,可优选在包括本文所述制品的包装或容器中提供组件。

[0073] 示例性容器是本领域熟知的,并且在例如美国专利No.5,172,809(Jacobs等人)、No.5,328,363(Chester等人)和No.6,089,861(Kelly等人)中公开。参见图9,其示出了包括组件10的包装组件20的示例性实施例,组件20可包括与图8中示出的示例性实施例相同或不同的畸齿矫正器。包装20包括容器22和覆盖件26。覆盖件26如最初所提供可释放地连接到容器22,该覆盖件从容器22剥离以打开包装,从而移除组件10。在图8中,将覆盖件26从容器22揭开,以部分打开包装组件20。

[0074] 在可供选择的实施例中,包装组件是其中具有泡沫构件的反向泡罩,该泡沫构件接触配合翼以使得矫正器11保持就位,并且防止沿侧向的不当滑动。例如,矫正器11不完全接触泡罩的底部,而是可设置在包装组件中,以使其靠在覆盖件26上,并且泡沫可设置于泡罩的底部,使其接触配合翼16并且保持矫正器11就位。示例性包装概念在提交于2010年6月2日的共同待审的美国专利申请No.61/350,634(Conley)中有所描述。

[0075] 可压缩材料306的外表面任选地具有凹陷构造,并且任选地具有复合凹陷构造,该构造逆向匹配旨在用于矫正器11的牙齿外表面的凸起构造。例如,可压缩材料306可具有基本上均匀的厚度,并且基部12的外表面可具有凹陷构造,使得可压缩材料的外表面附接到基部12的外表面时具有的凹陷构造通常匹配基部12外表面的凹陷构造。又如,基部12的外表面可具有大体平坦构造,该构造与可压缩材料306的面向表面的大体平坦构造匹配,而可压缩材料306的外表面可具有逆向匹配牙齿表面凸起构造的凹陷构造。其他结构也是可能的,包括例如其中可压缩材料306的厚度对应于基部的不同位置而变化的结构。

[0076] 如上文所提出,包括矫正器11的组件可任选地包括接触可压缩材料306的牙科用组合物附加层(如,畸齿矫正粘合剂、畸齿矫正底漆或它们的组合)。特别地,此类附加层可位于基部12和可压缩材料306之间;相对于基部12的可压缩材料306上;或二者兼有。此类层可以或不可以覆盖相同的面积,并且可以独立地为在所有或部分可压缩材料306上延伸的不连续的(如,图案化层)或连续的(如,非图案化)材料。

[0077] 在优选的实施例中,即使经过长时间,包装也提供了对可选的可硬化牙科用组合物(如,可光致固化材料)的降解的良好保护。此类容器特别用于其中可选的可硬化牙科用组合物任选地包括赋予粘合剂颜色变化特征的染料的实施例。此类容器优选地有效阻止宽光谱范围的光化辐射的通过,因此,可选的牙科用组合物在储存期间不会提前褪色。

[0078] 在优选的实施例中,包装包括含有聚合物和金属粒子的容器22。例如,容器22可由与铝填料配混的聚丙烯制成,或容纳铝粉末涂层,例如在美国专利申请公开No.2003/0196914(Tzou等人)中所公开。聚合物和金属粒子的组合提供了对光化辐射通过变色染料的高效阻止,即使此类染料已知对光具有高度敏感性。此类容器还表现出良好的蒸气屏蔽

特性。因此,可硬化牙科用组合物的流变学特性在长时间内不太可能变化。例如,此类容器的改善蒸气屏蔽特性提供了对粘合剂处理特性降解的基本保护,使得牙科用组合物不会提前固化或干燥或以其它方式变得不理想。用于此类容器的合适覆盖件26可由对光化辐射的透射基本上不透明的任何材料制备,使得牙科用组合物不会提前固化。覆盖件26的合适材料的例子包括铝箔和聚合物的层合物。例如,层合物可包括聚乙烯对苯二甲酸酯、粘合剂、铝箔、粘合剂和定向聚丙烯的层。

[0079] 在一些实施例中,包括畸齿矫正器、可压缩材料和可硬化牙科用组合物的包装组件还可包括,例如美国专利No.6,183,249(Brennan等人)中所描述的隔离基底。

[0080] 在一些实施例中,包装可包括具有畸齿矫正器的组件套,其中该组件中的至少一个包括其上具有可压缩材料的矫正器。组件(如,矫正器)和组件套的另外例子在美国专利公开No.2005/0133384(Cinader等人)中有所描述。包装组件(如,畸齿矫正器)在例如美国专利公开No.2003/0196914(Tzou等人)和美国专利No.4,978,007(Jacobs等人)、No.5,015,180(Randklev)、No.5,328,363(Chester等人)和No.6,183,249(Brennan等人)中有所描述。

[0081] 牙科用组合物

[0082] 可用于本发明组件和方法的可硬化牙科用组合物通常包括一种或多种可硬化组分和硬化剂。任选地,如本文所述可硬化牙科用组合物可包括例如引发剂体系、烯键式不饱和化合物和/或一种或多种填料。如本文所述可硬化和硬化的牙科用组合物可用于利用能够粘附(如,粘合)到牙齿结构的材料的多种牙科用和畸齿矫正应用。此类可硬化和硬化的牙科用组合物的使用包括例如用作粘合剂(如,牙科用和/或畸齿矫正粘合剂)、粘固剂(如,玻璃离聚物粘固剂、树脂改性的玻璃离聚物粘固剂和畸齿矫正粘固剂)、底漆(如,畸齿矫正底漆)、修复剂、衬垫、密封剂(如,畸齿矫正密封剂)、涂层以及它们的组合。

[0083] 如本文所述可硬化牙科用组合物(如,可硬化牙科用组合物)通常包含可硬化(如,可聚合)组分,从而形成可硬化(如,可聚合)组合物。可硬化组分可包括多种化合物,例如烯键式不饱和化合物(包含或不包含酸官能团)、环氧(环氧乙烷)树脂、乙烯基醚、光聚合体系、氧化还原固化体系、玻璃离聚物粘固剂、聚醚、聚硅氧烷等等。在一些实施例中,可在施用硬化的牙科用组合物之前硬化牙科用组合物(如,通过常规的光聚合和/或化学聚合技术进行聚合)。在其他实施例中,可在施用可硬化牙科用组合物之后硬化牙科用组合物(如,通过常规的光聚合和/或化学聚合技术进行聚合)。

[0084] 在某些实施例中,牙科用组合物为光致聚合型,即所述牙科用组合物包含光引发剂(即光引发剂体系),所述光引发剂在光化辐射照射时可引发牙科用组合物的聚合(或硬化)。这种光致聚合型组合物可以是可自由基聚合的或可阳离子聚合的。在其他实施例中,牙科用组合物是可化学硬化的,即,牙科用组合物包含能够在不依靠光化辐射照射的情况下使牙科用组合物聚合、固化或以其他方式硬化的化学引发剂(即,引发剂体系)。此类可化学硬化的牙科用组合物有时候被称为“自固化”组合物,可包括玻璃离聚物粘固剂(如,常规的和树脂改性的玻璃离聚物粘固剂)、氧化还原固化体系以及它们的组合。

[0085] 可用于本文所公开的牙科用组合物的合适的光致聚合型组分包括(例如)环氧树脂(其包含阳离子活性环氧基团)、乙烯基醚树脂(其包含阳离子活性乙烯基醚基团)、烯键式不饱和化合物(其包含自由基活性不饱和基团,如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)以及它们的组合。还合适的是在单一化合物中包含阳离子活性官能团和自由基活性官能团的可聚合材

料。例子包括环氧官能化的丙烯酸酯、环氧官能化的甲基丙烯酸酯以及它们的组合。

[0086] 烯键式不饱和化合物

[0087] 本文所公开的牙科用组合物可包含一种或多种包含或不含酸官能团的烯键式不饱和化合物形式的可硬化组分,从而形成可硬化牙科用组合物。

[0088] 合适的可硬化牙科用组合物可包括可硬化组分(如,光致聚合型化合物),所述组分包括烯键式不饱和化合物(其包含自由基活性不饱和基团)。可用的烯属不饱和化合物的实例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羟基官能性丙烯酸酯、羟基官能性甲基丙烯酸酯、以及它们的组合。

[0089] 牙科用组合物(如,光致聚合型组合物)可包括具有自由基活性官能团的化合物,所述化合物可包括具有一个或多个烯键式不饱和基团的单体、低聚物和聚合物。合适的化合物包含至少一个烯键式不饱和键并且能够进行加成聚合反应。此类自由基聚合型化合物包括:单、二或多(甲基)丙烯酸酯(即,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯),例如(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸烯丙酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对丙氧基苯基二甲基甲烷、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯和异氰脲酸三甲基丙烯酸三羟乙酯;(甲基)丙烯酰胺(即丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺)如(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺和乙酰丙酮(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯;聚乙二醇的双(甲基)丙烯酸酯(优选分子量为200-500)、丙烯酸酯化单体的可共聚混合物(如美国专利No.4,652,274(Boettcher等人)中的那些)、丙烯酸酯化低聚物(如美国专利No.4,642,126(Zador等人)中的那些)和聚(烯键式不饱和)氨甲酰基异氰脲酸酯(如美国专利No.4,648,843(Mitra)中公开的那些);以及乙烯基化合物,如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、琥珀酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯和邻苯二甲酸二乙酯。其他合适的可自由基聚合化合物包括硅氧烷官能化(甲基)丙烯酸酯,例如W0-00/38619(Guggenberger等人)、W0-01/92271(Weinmann等人)、W0-01/07444(Guggenberger等人)、W0-00/42092(Guggenberger等人)中所公开,以及含氟聚合物官能化(甲基)丙烯酸酯,例如美国专利No.5,076,844(Fock等人)、美国专利No.4,356,296(Griffith等人)、EP-0373384(Wagenknecht等人)、EP-0201031(Reiners等人)和EP-0201778(Reiners等人)中所公开。如果需要,可使用两个或更多个可自由基聚合化合物的混合物。

[0090] 可硬化组分也可以在单个分子中包含羟基和烯键式不饱和基团。此类材料的例子包括(甲基)丙烯酸羟烷酯,如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丙酯;单或二(甲基)丙烯酸甘油酯;三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯或三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯;山梨醇单(甲基)丙烯酸酯、山梨醇二(甲基)丙烯酸酯、山梨醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨醇四(甲基)丙烯酸酯或山梨醇五(甲基)丙烯酸酯;和2,2-双[4-(2-羟基-3-乙基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。合适的烯键式不饱和化合物也可得自多种商业来源,例如圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich(St.Louis))。如果需要,可使用烯键式不饱和

化合物的混合物。

[0091] 在某些实施例中,可硬化组分包括PEGDMA(分子量为大约400的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯)、bisGMA、UDMA(氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯)、GDMA(甘油二甲基丙烯酸酯)、TEGDMA(二甲基丙烯酸三甘醇酯)、美国专利No.6,030,606(Holmes)中所描述的bisEMA6、和NPGDMA(二甲基丙烯酸新戊二醇酯)。如果需要,可使用可硬化组分的各种组合。

[0092] 优选地,本文所公开的牙科用组合物包含基于未填充组合物的总重量计至少5重量%、优选地至少10重量%并且更优选地至少15重量%的烯键式不饱和化合物(如,含有和/或不含酸官能团)。本文所公开的某些牙科用组合物(如,由一种或多种烯键式不饱和化合物和引发剂体系组成的未填充的牙科用组合物)可包含基于未填充组合物的总重量计99重量%或甚至更高的烯键式不饱和化合物(如,含有和/或不含酸官能团)。本文所公开的其他某些牙科用组合物包含基于未填充组合物的总重量计至多99重量%、优选地至多98重量%并且更优选地至多95重量%的烯键式不饱和化合物(如,含有和/或不含酸官能团)。

[0093] 含有酸官能团的烯键式不饱和化合物

[0094] 本文所公开的牙科用组合物可包含一种或多种含有酸官能团的烯键式不饱和化合物形式的可硬化组分,从而形成可硬化牙科用组合物。

[0095] 如本文所用,含有酸官能团的烯键式不饱和化合物的意思是包括含有乙烯式不饱和和双键和酸性和/或酸性前体官能团的单体、低聚物和聚合物。酸官能团前体包括例如酐、酸性卤化物和焦磷酸盐。酸官能团可以包括羧酸官能团、磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团或它们的组合。

[0096] 具有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括(例如) α , β -不饱和酸性化合物,例如甘油磷酸单(甲基)丙烯酸酯、甘油磷酸二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯(如HEMA)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸、((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基)丙氧基磷酸、(甲基)丙烯酰氧基己基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基己基)磷酸、(甲基)丙烯酰氧基辛基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基辛基)磷酸、(甲基)丙烯酰氧基癸基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基癸基)磷酸、磷酸己内酯甲基丙烯酸酯、柠檬酸二-或三-甲基丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯化的低聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚羧基-聚膦酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚氯磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚磺酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚硼酸等,可用作可硬化组分体系中的组分。也可使用不饱和碳酸诸如(甲基)丙烯酸、芳酸的(甲基)丙烯酸酯(例如偏苯三甲酸甲基丙烯酸酯)以及酸酐的单体、低聚物和聚合物。本发明的优选方法中使用的某些组合物包含具有带至少一个P-OH部分的酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0097] 例如,这些化合物中的某些可作为异氰酸烷酯(甲基)丙烯酸酯与羧酸间的反应产物而获得。具有酸官能团和烯键式不饱和组分两者的这种类型的另外化合物在美国专利No.4,872,936(Engelbrecht)和No.5,130,347(Mitra)中有所描述。可使用多种包含烯键式不饱和部分和酸性部分的上述化合物。如果需要,可使用上述化合物的混合物。

[0098] 另外的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括(例如)在美国专利公开No.2004/0206932(Abuelyaman等人)中所公开的可聚合双膦酸;AA:ITA:IEM(通过AA:ITA共聚物与足量2-异氰酸乙酯甲基丙烯酸酯反应,以将共聚物中部分酸性基团转变为侧链甲基

丙烯酸酯基团而制得的具有侧链甲基丙烯酸酯的丙烯酸：衣康酸共聚物，例如在美国专利 No. 5,130,347(Mitra)实例11中所述)；以及在美国专利No. 4,259,075(Yamauchi等人)、No. 4,499,251(Omura等人)、No. 4,537,940(Omura等人)、No. 4,539,382(Omura等人)、No. 5,530,038(Yamamoto等人)、No. 6,458,868(Okada等人)和欧洲专利申请公开No. EP712,622(德山株式会社(Tokuyama Corp.))和No. EP1,051,961(可乐丽株式会社(Kuraray Co., Ltd.))中引用的那些。

[0099] 本文所公开的牙科用组合物也可包括包含含有酸官能团的烯键式不饱和化合物的组合的组合物。优选地，牙科用组合物是自粘合的，并且是非水性的。例如，上述组合物可包含：含有至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团和至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团的第一化合物，其中 $x=1$ 或 2 ，并且其中所述至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团通过C1-C4烃基连接在一起；含有至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团和至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团的第二化合物，其中 $x=1$ 或 2 ，并且其中所述至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团通过C5-C12烃基连接在一起；不含酸官能团的烯键式不饱和化合物；引发剂体系；和填料。此类组合物在例如公开的美国专利申请No. 2007/0248927(Luchterhandt等人)中有所描述。也可参见美国专利No. 7,449,499(Bradley等人)和No. 7,452,924(Aasen等人)；以及公开的美国专利申请No. 2005/0175966(Falsafi等人)、No. 2009/0011388(Bradley等人)和No. 2009/0035728(Aasen等人)。

[0100] 优选地，本文所公开的牙科用组合物包含基于未填充组合物的总重量计至少5重量%、优选地至少10重量%并且更优选地至少15重量%的含酸官能团烯键式不饱和化合物。本文所公开的某些牙科用组合物(如，由一种或多种烯键式不饱和化合物和引发剂体系组成的未填充的牙科用组合物)可包含基于未填充组合物的总重量计99重量%或甚至更高的含酸官能团烯键式不饱和化合物。本文所公开的其他某些牙科用组合物包含基于未填充组合物的总重量计至多99重量%、优选地至多98重量%并且更优选地至多95重量%的含酸官能团烯键式不饱和化合物。

[0101] 环氧化物(环氧乙烷)或乙烯基醚化合物

[0102] 本文所公开的可硬化牙科用组合物可以包含一种或多种形式为环氧化物(环氧乙烷)化合物(其包含阳离子活性环氧基团)或乙烯基醚化合物(其包含阳离子活性乙烯基醚基团)的可硬化组分，从而形成可硬化牙科用组合物。

[0103] 环氧化物或乙烯基醚单体可单独用作牙科用组合物中的可硬化组分，或与其他单体种类如本文所述的烯键式不饱和化合物组合，并且可包括作为其化学结构芳族基团、脂族基团、脂环族基团以及它们的组合的部分。

[0104] 环氧化物(环氧乙烷)化合物的例子包括具有可通过开环进行聚合的环氧乙烷环的有机化合物。这些材料包括单体环氧化物和聚合物型的环氧化物，并且可以是脂族的、脂环族的、芳族的或杂环的。这些化合物通常平均每分子具有至少1个可聚合的环氧基团，在一些实施例中每分子具有至少1.5个可聚合的环氧基团，并且在其他实施例中每分子具有至少2个可聚合的环氧基团。聚合的环氧化物包括具有末端环氧基团的直链聚合物(例如，聚氧亚烷基二醇的二缩水甘油醚)、具有骨架环氧乙烷单元的聚合物(例如，聚丁二烯聚环氧化物)和具有侧环氧基团的聚合物(例如，甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚合物或共聚物)。环氧化物可以为纯化合物，或者可以为每个分子含有一个、两个或更多环氧基团的化合物

的混合物。每分子的环氧基团的“平均”数目是通过将含环氧的材料中的环氧基团的总数除以存在的含环氧的分子的总数来确定。

[0105] 这些含环氧的材料可以从低分子量的单体材料到高分子量的聚合物而多种多样,并且在其主链和取代基的性质方面可以有很大的不同。示例性的容许的取代基包括卤素、酯基、醚、磺酸根基团、硅氧烷基团、碳硅烷基团、硝基、磷酸根基团等。含环氧的材料的分子量可以从58到100,000或更高不等。

[0106] 可用作树脂体系反应性组分的合适的包含环氧化物的材料在美国专利No.6,187,836(Oxman等人)和No.6,084,004(Weinmann等人)中列出,所述反应性组分可用于本发明的方法。

[0107] 其他适合用作树脂体系反应性组分的环氧树脂包括那些含有环氧环己烷基团的环氧树脂,如环氧环己烷羧酸酯,典型代表为3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-2-甲基环己基甲基-3,4-环氧-2-甲基环己烷羧酸酯和双(3,4-环氧-6-甲基环己基-甲基)己二酸酯。有关具有该性质的可用的环氧树脂的更详细的列表,参见美国专利No.6,245,828(Weinmann等人)、No.5,037,861(Crivello等人)和No.6,779,656(Klettke等人)。

[0108] 可用于本文所公开的牙科用组合物的其他环氧树脂包括缩水甘油醚单体。例子为多元酚的缩水甘油醚,其通过将多元酚与过量的氯代醇如表氯醇反应而获得(如2,2-双-(2,3-环氧丙氧基苯酚)丙烷的二缩水甘油醚)。这种类型的环氧化物的另外的例子在美国专利No.3,018,262(Schroeder)以及“Handbook of Epoxy Resins”by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York(1967)(Lee和Neville,《环氧树脂手册》,麦格劳-希尔图书公司,纽约,1967年)中有所描述。

[0109] 其他适合用作树脂体系反应性组分的环氧化物为那些含有硅的环氧化物,其可用的例子在国际专利申请公开No.W001/51540(Klettke等人)中有所描述。

[0110] 另外的适合用作树脂体系反应性组分的环氧化物包括在美国专利No.7,262,228(Oxman等人)中所提供的环氧十八烷、表氯醇、环氧苯乙烯、乙烯基环氧环己烷、缩水甘油、甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚A的二缩水甘油醚和其他市售环氧化物。

[0111] 还设想到各种含环氧的材料的共混物。这种共混物的例子包括两个或更多个重均分子量分布的含环氧的化合物,例如低分子量(200以下),中间分子量(200到10,000)和较高分子量(10,000以上)。作为另外一种选择或除此之外,环氧树脂可以包含具有不同化学性质的含环氧的材料的共混物,这些不同的性质例如是脂族和芳族,或官能团,如极性和非极性官能团。

[0112] 其他类型的可用的具有阳离子活性官能团的可硬化组分包括乙烯基醚、氧杂环丁烷、螺-原碳酸酯、螺-原酸酯等。

[0113] 如果需要,可以在单个分子中同时包含阳离子活性官能团和自由基活性官能团。这种分子例如可以通过使二-或聚-环氧化物与一个或多个当量的烯键式不饱和羧酸反应而获得。这种材料的一个例子为UVR-6105(可得自联合碳化物公司(Union Carbide))与一个当量甲基丙烯酸酯的反应产物。具有环氧官能团和自由基活性官能团的市售材料包括CYCLOMER系列,例如可得自日本大赛璐化学工业株式会社(Daicel Chemical, Japan)的CYCLOMER M-100、M-101或A-200,以及可得自佐治亚州亚特兰大UCB化学品公司光固化专业

产品部(Radcure Specialties,UCB Chemicals,Atlanta,GA.)的EBECRYL-3605。

[0114] 阳离子可固化组分还可以包括含羟基的有机材料。合适的含羟基的材料可以为羟基官能度至少为1、优选至少为2的任何有机材料。优选的是,含羟基的材料包含两个或更多个伯或仲脂族羟基(即,羟基与非芳族碳原子直接键合)。羟基可以位于末端,或它们可以位于聚合物或共聚物的链侧。含羟基的有机材料的分子量可由极低(如32)变化至极高(如,一百万或更高)。合适的含羟基材料可以具有低分子量(即从32到200)、中等分子量(即从200到10,000)、或高分子量(即10,000以上)。所有本文中使用的分子量都为重均分子量。

[0115] 含羟基的材料在性质上可以是非芳族的,或者可以包含芳族官能团。含羟基的材料可以任选地在分子的主链上包含诸如氮、氧、硫等的杂原子。含羟基的材料例如可选自天然存在的或合成制备的纤维素材料。含羟基的材料应基本上不含有可能是热不稳定或光解不稳定的基团;也就是说,在温度低于100℃或在光化射线的存在下所述材料不应分解或释放出挥发性组分,所述光化射线是在可聚合组合物所需的光聚合条件下可能遇到的。

[0116] 可用于本发明方法的合适含羟基材料在美国专利No.6,187,836(Oxman等人)中列出。

[0117] 可硬化组分还可在单个分子中包含羟基和阳离子活性官能团。一个例子为包含羟基和环氧基团两者的单个分子。

[0118] 玻璃离聚物

[0119] 本文所述的可硬化牙科用组合物可包含玻璃离聚物粘固剂例如常规的玻璃离聚物粘固剂,其通常采用烯键式不饱和羧酸的均聚物或共聚物(如聚(丙烯酸)、丙烯酸-衣康酸共聚物等)、氟化铝硅酸(“FAS”)玻璃、水和螯合剂(例如酒石酸)作为其主要成分。常规的玻璃离聚物(即玻璃离聚物粘固剂)通常以粉末/液体配方提供,在临用前混合。由于多元羧酸的酸性重复单元和从玻璃中沥出的阳离子之间的离子反应,混合物会在暗处发生自硬化。

[0120] 玻璃离聚物粘固剂还可包括树脂改性的玻璃离聚物(“RMGI”)粘固剂。和常规的玻璃离聚物一样,RMGI粘固剂采用FAS玻璃。然而,RMGI的有机部分是不同的。在一种类型的RMGI中,多元羧酸被改性以用可固化的侧基置换或端封酸性重复单元中的一些,并且加入光引发剂以提供第二固化机制,如美国专利No.5,130,347(Mitra)中所描述。丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团通常被用作可固化的侧基。在另一种类型的RMGI中,粘固剂包括多元羧酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化单体和光引发剂,如,如在Mathis et al.,“Properties of a New Glass Ionomer/Composite Resin Hybrid Restorative”,Abstract No.51, J.Dent Res.,66:113(1987)(Mathis等人,“新型玻璃离聚物/复合材料树脂混合修复剂的性质”,文摘No.51,《牙科研究杂志》,第66卷,第113期,1987年)和美国专利No.5,063,257(Akahane等人)、No.5,520,725(Kato等人)、No.5,859,089(Qian)、No.5,925,715(Mitra)和No.5,962,550(Akahane等人)中所述。在另一种类型的RMGI中,粘固剂可包括多元羧酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化单体以及氧化还原体系或其他化学固化体系,如,如在美国专利No.5,154,762(Mitra等人)、No.5,520,725(Kato等人)和No.5,871,360(Kato)中所描述。在另一种类型的RMGI中,粘固剂可包括在美国专利No.4,872,936(Engelbrecht)、No.5,227,413(Mitra)、No.5,367,002(Huang等人)和No.5,965,632(Orlowski)中所描述的各种含单体或含树脂的组分。由于多元羧酸的酸性重复单元和从玻璃中沥出的阳离子之间的离

子反应,包括此类粘固剂的牙科用组合物能够在暗处硬化,并且商业RMGI产品通常在将粘固剂暴露于来自牙科固化灯的光时也可固化。含有氧化还原固化体系并且能在不使用光化辐射的条件下在暗处固化的RMGI粘固剂在美国专利No.6,765,038(Mitra)中有所描述。

[0121] 在某些实施例中,RMGI粘固剂配制成粉末/液体体系或糊剂/糊剂体系,并且包含所混合和施加的水。对于其中组件包括具有施用于其上的可硬化材料的可压缩材料的实施例,水可以从树脂和填料分离。在其他某些实施例中,具有良好架藏稳定性的粘固剂可通过使用乳化剂将水悬浮于树脂中,以产生油包水微乳液来制备。对于其他实施例,其中可硬化材料不包含水,存在于牙齿上的过量水可为粘合过程提供水。氟代铝硅酸盐玻璃可作为附加的颗粒填料或作为纤维可压缩材料掺入。

[0122] 光引发剂体系

[0123] 在某些实施例中,本发明的牙科用组合物为光致聚合型的,即该牙科用组合物包含光致聚合型的组分和光引发剂(即,光引发剂体系),所述光引发剂在用光化辐射照射时可引发牙科用组合物的聚合(或硬化)。这种光致聚合型组合物可以是可自由基聚合的或可阳离子聚合的。

[0124] 适于使可自由基光聚合组合物聚合的光引发剂(即包含一种或多种化合物的光引发剂体系)包括二元和三元体系。代表性的三元光引发剂包含碘鎓盐、光敏剂和电子供体化合物,如美国专利No.5,545,676(Palazzotto等人)中所述。优选的碘鎓盐是二芳基碘鎓盐,例如二苯基碘鎓氯化物、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓四氟硼酸盐和甲基苯基异丙苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐。优选的光敏剂是可在400nm至520nm(优选450nm至500nm)范围内吸收一部分光的一元酮和二元酮。更优选的化合物是可在400nm至520nm(甚至更优选450nm至500nm)范围内吸收一部分光的 α -二元酮。优选的化合物是樟脑醌、苯偶酰、糠偶酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌、1-苯基-1,2-丙二酮以及其他1-芳基-2-烷基-1,2-乙二酮和环状 α 二酮。最优选樟脑醌。优选的电子供体化合物包括取代的胺,如二甲基氨基苯甲酸乙酯。其他适用于使可阳离子式聚合的树脂发生光聚合的三元光引发剂体系在例如美国专利No.6,765,036(Dede等人)中有所描述。

[0125] 其他适用于可自由基聚合的光致聚合型组合物的光引发剂包括氧化膦类别,其通常含有380nm至1200nm范围内的官能团波长。优选的功能波长在380nm至450nm范围内的氧化膦自由基引发剂为酰基氧化膦和双酰基氧化膦,例如在美国专利No.4,298,738(Lechtken等人)、No.4,324,744(Lechtken等人)、No.4,385,109(Lechtken等人)、No.4,710,523(Lechtken等人)、No.4,737,593(Ellrich等人)和No.6,251,963(Kohler等人);和EP专利申请No.0173567A2(Ying)中所描述的那些。

[0126] 当在大于380nm至450nm波长范围内照射时,能够自由基引发的市售的氧化膦光引发剂包括双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦(IRGACURE819,纽约州塔利镇的汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals,Tarrytown,NY))、双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CGI403,汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals))、按重量计25:75的双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物(IRGACURE1700,汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals)),按重量计1:1的双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮的混合物(DAROCUR4265,汽巴特殊化学品(Ciba Specialty Chemicals))和2,4,6-三甲基

苄基苯基亚膦酸乙酯(LUCIRIN LR8893X,北卡罗莱那州夏洛特的巴斯夫公司(BASF Corp., Charlotte,NC))。

[0127] 通常,氧化膦引发剂以催化有效量存在于光致聚合型组合物中,所述催化有效量例如为基于牙科用组合物的总重量计0.1重量%至5.0重量%。

[0128] 叔胺还原剂可与酰基氧化膦联合使用。可用于本发明中的示例性叔胺包括4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯和N,N-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯。当存在时,基于牙科用组合物的总重量计,胺还原剂以0.1%重量至5.0%重量的含量存在于光致聚合型组合物中。其他引发剂的可用量是本领域的技术人员所熟知的。

[0129] 适用于使可阳离子式光聚合的组合物发生聚合的光引发剂包括二元和三元体系。代表性的三元光引发剂包括碘鎓盐、光敏剂和电子供体化合物,如在EP0897710(Weinmann等人);美国专利No.5,856,373(Kaisaki等人)、No.6,084,004(Weinmann等人)、No.6,187,833(Oxman等人)、No.6,187,836(Oxman等人);以及No.6,765,036(Dede等人)中所述。本发明的牙科用组合物可以包含一种或多种基于蒽的化合物作为电子供体。在一些实施例中,牙科用组合物包含多取代的蒽化合物或者取代的蒽化合物与非取代的蒽的组合。这些混合的蒽电子供体的组合作为光引发剂体系的一部分,相比于在相同基质中的类似的单一供体光引发剂体系,可提供显著增强的固化深度和固化速度以及温度不敏感性。这种具有基于蒽的电子供体的组合物在美国专利No.7,262,228(Oxman等人)中有所描述。

[0130] 合适的碘鎓盐包括甲基苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、甲基苯基碘鎓四(3,5-双(三氟甲基)-苯基)硼酸盐和二芳基碘鎓盐,例如二苯基碘鎓氯化物、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟锑酸盐和二苯基碘鎓四氟硼酸盐。合适的光敏剂是可在450nm至520nm(优选450nm至500nm)范围内吸收一些光的一元酮和二元酮。更合适的化合物为在450nm至520nm(甚至更优选的是450nm至500nm)范围内具有某些光吸收的 α -二酮。优选的化合物为樟脑醌、联苯醌、联糠醌、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌以及其他的环 α -二酮。最优选樟脑醌。合适的电子供体化合物包括取代的胺,如4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯和4-(二甲氨基)苯甲酸-2-丁氧基乙酯;以及聚缩合芳族化合物(如,蒽)。

[0131] 引发剂体系以足以提供所需的硬化(如聚合和/或交联)速率的量存在。对于光引发剂,该量将部分依赖于光源、待暴露于辐射能量的层的厚度以及光引发剂的消光系数。优选地,引发剂体系的总存在量为基于牙科用组合物的重量计至少0.01重量%、更优选至少0.03重量%、并且最优选至少0.05重量%。优选地,引发剂体系的总存在量为基于牙科用组合物的重量计不超过10重量%、更优选不超过5重量%、并且最优选地不超过2.5重量%。

[0132] 氧化还原引发剂体系

[0133] 在某些实施例中,本发明的牙科用组合物为可化学硬化的,即该牙科用组合物包含可化学硬化的组分和化学引发剂(即,引发剂体系),所述化学引发剂在不依赖于用光化辐射照射的情况下可以使牙科用组合物聚合、固化或以其他方式使牙科用组合物硬化。此类可化学硬化的牙科用组合物有时候被称为“自固化”组合物,可包含玻璃离聚物粘固剂、树脂改性的玻璃离聚物粘固剂、氧化还原固化体系以及它们的组合。

[0134] 可化学硬化的牙科用组合物可以包含氧化还原固化体系,所述氧化还原固化体系包含可硬化组分(如烯键式不饱和可聚合组分)和氧化还原剂,所述氧化还原剂包括氧化剂和还原剂。可用于本发明的合适的可硬化组分、氧化还原剂、任选的酸官能组分和任选的填

料在美国专利No.7,173,074(Mitra等人)和No.6,982,288(Mitra等人)中有所描述。

[0135] 所述还原剂和氧化剂应彼此反应或换句话讲彼此协作,以生成能够引发树脂体系(如烯键式不饱和组分)聚合反应的自由基。这种固化是暗反应,也就是说,它不依赖于光的存在,并且可在不存在光的情况下进行。还原剂和氧化剂优选是充分架藏稳定的,并且不具有使得其在典型的牙齿条件下储存和使用的不期望的着色作用。它们应该能充分地树脂体系混溶,从而使得它们易溶于可硬化牙科用组合物的其他组分(和阻止与可聚合组合物的其他组分的分离)。

[0136] 可用的还原剂包括:抗坏血酸、抗坏血酸衍生物和金属络合的抗坏血酸化合物,如美国专利No.5,501,727(Wang等人)中所述;胺,特别是叔胺,例如4-叔丁基二甲基苯胺;芳族亚磺酸盐,诸如对甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐;硫脲,诸如1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲和1,3-二丁基硫脲;以及它们的混合物。其他次级还原剂可包括氯化钴(II)、氯化亚铁、硫酸亚铁、肼、羟胺(取决于氧化剂的选择)、连二亚硫酸盐或亚硫酸阴离子盐、以及它们的混合物。所述还原剂优选为胺。

[0137] 合适的氧化剂也是本领域内的技术人员所熟知的,并且包括但不限于过硫酸及其盐,诸如钠盐、钾盐、铵盐、铯盐和烷基铵盐。其他氧化剂包括过氧化物诸如过氧化苯甲酰、氢过氧化物诸如异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢和戊基过氧化氢,以及过渡金属盐,诸如氯化钴(III)和氯化亚铁、硫酸铈(IV)、过硼酸及其盐、高锰酸及其盐、过磷酸及其盐、以及它们的混合物。

[0138] 可能有利的是使用不止一种氧化剂或不止一种还原剂。还可加入少量过渡金属化合物以加快氧化还原固化速率。在一些实施例中,优选可以包含第二种离子盐以提高可聚合组合物的稳定性,如美国专利No.6,982,288(Mitra等人)中所描述。

[0139] 所述还原剂和氧化剂的含量足以提供足够的自由基反应速率。这可以通过将可硬化牙科用组合物的所有成分(除了任选的填料外)进行组合并且观察是否获得硬化的团块来评价。

[0140] 优选地,所述还原剂的含量基于可硬化牙科用组合物中组分的总重量(包括水)计为至少0.01重量%,并且更优选地至少0.1重量%。优选地,所述还原剂的含量基于可硬化牙科用组合物中组分的总重量(包括水)计不大于10重量%,并且更优选地不大于5重量%。

[0141] 优选地,所述氧化剂的含量基于可硬化牙科用组合物中组分的总重量(包括水)计为至少0.01重量%,并且更优选地至少0.10重量%。优选地,所述氧化剂的含量基于可硬化牙科用组合物中组分的总重量(包括水)计不大于10重量%,并且更优选地不大于5重量%。

[0142] 可以用微胶囊包封还原剂或氧化剂,如美国专利No.5,154,762(Mitra等人)中所述。这通常将增强可硬化牙科用组合物的架藏稳定性,并且如果必要的话容许将还原剂和氧化剂包装在一起。例如,通过适当选择密封剂可使氧化剂和还原剂与酸官能组分以及可选填料混合并保持储存稳定状态。同样,通过适当选择水不溶性的密封剂可使所述还原剂和氧化剂与FAS玻璃和水混合并保持储存稳定状态。

[0143] 氧化还原固化体系可与其他固化体系组合,例如与诸如美国专利No.5,154,762(Mitra等人)中所述的可硬化牙科用组合物组合。

[0144] 填料

[0145] 在某些优选的实施例中,可硬化牙科用组合物是未填充的。在其他某些实施例中,

可硬化牙科用组合物还包含填料。填料可选自很多种适于掺入用于牙科应用的组合物中的材料中的一种或多种,所述材料例如为目前用于牙齿修复组合物中的填料等。

[0146] 所述填料优选是细分的。填料可以具有单峰或多峰(如,双峰)的粒度分布。优选地,填料的粒度(粒子的最大尺寸,通常为直径)小于30微米,更典型地小于20微米,并且最优选地小于10微米。优选地,填料的平均粒度小于0.1微米,并且更优选地小于0.075微米。

[0147] 所述填料可以是无机材料。它还可以是不溶于树脂体系(即,可硬化组分)中的交联有机材料,并且任选地填充无机填料。所述填料在任何情况下均应是无毒的并且适用于口腔。所述填料可以是射线不可透的或射线可透的。所述填料通常基本上不溶于水。

[0148] 合适的无机填料的例子是天然存在的或合成的材料,包括但不限于:石英(即,硅石、 SiO_2);氮化物(如氮化硅);玻璃以及衍生自例如Zr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn和Al的填料;长石;硼硅酸盐玻璃;高岭土;滑石粉;氧化锆;二氧化钛;莫氏硬度低的填充剂,例如美国专利No.4,695,251(Randklev)中所述的那些;和亚微米硅石颗粒(如热解硅石,诸如可以商品名AEROSIL(包括“OX50”、“130”、“150”和“200”硅石)得自俄亥俄州阿克伦的德固赛公司(Degussa Corp., Akron, OH)和以商品CAB-O-SIL M5硅石得自伊利诺伊州塔斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp., Tuscola, IL)的那些)。合适的有机填料颗粒的例子包括填充或未填充的粉化聚碳酸酯、聚环氧化合物等。填料的另外例子包括例如国际专利申请公开No. W02010/039395(Amos等人)和No. W02009/045752(Kalgutkar等人)中所述的软填料。

[0149] 优选的非酸反应性填料颗粒是石英(即硅石)、亚微米硅石、氧化锆、亚微米氧化锆以及美国专利No.4,503,169(Randklev)中所述的非玻璃质型微粒。还可以想到这些非酸反应性填料的混合物,以及由有机和无机材料制得的组合填料。

[0150] 所述填料也可以是酸反应性填料。合适的酸反应性填料包括金属氧化物、玻璃和金属盐。典型的金属氧化物包括氧化钡、氧化钙、氧化镁和氧化锌。典型的玻璃包括硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和氟铝硅酸盐(“FAS”)玻璃。FAS玻璃是尤其优选的。FAS玻璃通常包含足量的可洗脱阳离子,以使得当玻璃与可硬化牙科用组合物组分混合时,可形成硬化的牙科用组合物。玻璃通常还包含足量的可洗脱氟离子,以使得硬化的牙科用组合物具有防龋特性。所述玻璃可通过使用FAS玻璃制造领域技术人员熟悉的技术,由含氟金属、氧化铝和其他玻璃形成成分制成。所述FAS玻璃通常为充分细分的颗粒形式,以使得它们可方便地与其他粘固剂组分混合,并且当所得混合物用于口腔中时可有效地工作。

[0151] 一般来讲,使用例如沉降分析仪来测定,FAS玻璃的平均粒度(通常为直径)不大于12微米,典型不大于10微米,并且更典型不大于5微米。合适的FAS玻璃是本领域技术人员所熟悉的,可以得自多种商业来源,许多可见于现有的玻璃离聚物粘固剂,例如以商品名VITREMER、VITREBOND、RELY X LUTING CEMENT、RELY X LUTING PLUS CEMENT、PHOTAC-FIL QUICK、KETAC-MOLAR和KETAC-FIL PLUS(明尼苏达州圣保罗的3M ESPE牙科产品公司(3M ESPE Dental Products, St. Paul, MN))、FUJI II LC和FUJI IX(日本东京的G-C牙科工业公司(G-C Dental Industrial Corp., Tokyo, Japan))和CHEMFIL Superior(宾夕法尼亚州约克的登士柏国际(Dentsply International, York, PA))市售的那些玻璃离聚物粘固剂。如果需要,可使用填料的混合物。

[0152] 所述填料粒子的表面还可用偶联剂处理以增强填料与树脂之间的键合。适用的偶

联剂包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等。在某些实施例中,尤其优选硅烷处理的氧化锆-硅石($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$)填料、硅烷处理的硅石填料、硅烷处理的氧化锆填料以及它们的组合。

[0153] 其他合适的填料在美国专利No.6,387,981(Zhang等人)和No.6,572,693(Wu等人)以及国际专利申请公开No.W001/30305(Zhang等人)、No.W001/30306(Windisch等人)、No.W001/30307(Zhang等人)和No.W003/063804(Wu等人)中公开。描述于这些参考文献中的填料组分包括纳米尺寸的硅石粒子、纳米尺寸的金属氧化物粒子、以及它们的组合。纳米填料也在美国专利No.7,090,721(Craig等人);No.7,090,722(Budd等人);和No.7,156,911(Kangas等人);以及公开的美国专利申请No.2005/0256223A1(Ko1b等人)中有所描述。

[0154] 对于其中可硬化牙科用组合物包含一种或多种填料的实施例,可硬化牙科用组合物优选地包含至少1重量%的填料,更优选地至少2重量%的填料,并且最优选地至少5重量%的填料。对于其中可硬化牙科用组合物包含一种或多种填料的实施例,可硬化牙科用组合物优选地包含至多85重量%的填料,更优选地至多50重量%的填料,并且最优选地至多25重量%的填料。

[0155] 在某些优选的实施例中,使用未填充的或稍微填充的可硬化牙科用组合物,可以轻松清除过量的可硬化和/或硬化的牙科用组合物。稍微填充的可硬化牙科用组合物包含至多35重量%的填料、更优选地至多20重量%的填料,并且最优选地至多10重量%的填料。未填充的和/或稍微填充的可硬化牙科用组合物的例子包括底漆和/或自蚀刻底漆。

[0156] 在某些优选的实施例中,可硬化牙科用组合物(如,填充的或未填充的)可在施用期间流动,例如本文所述方法中在口温(如,37°C)下。如本文所用,“可流动”可硬化牙科用组合物意指牙科用组合物在口温(如,37°C)下在其自身重量的作用下变形或流动。某些“可流动”可硬化牙科用组合物在室温(如,20-25°C)下在其自身重量的作用下变形或流动。

[0157] 任选的光致漂白和/或热致变色染料

[0158] 在一些实施例中,本发明的可硬化牙科用组合物优选地具有明显不同于牙科用结构的初始颜色。颜色优选地通过使用光致漂白或热致变色染料赋予牙科用组合物。牙科用组合物优选地包含基于牙科用组合物的总重量计至少0.001重量%的光致漂白或热致变色染料,并且更优选地至少0.002重量%的光致漂白或热致变色染料。牙科用组合物优选地包含基于牙科用组合物的总重量计至多1重量%的光致漂白或热致变色染料,并且更优选地至多0.1重量%的光致漂白或热致变色染料。光致漂白的和/或热致变色的染料的量可根据其消光系数、人眼辨别初始颜色的能力以及所需的颜色变化而变化。合适的热致变色染料在例如美国专利No.6,670,436(Burgath等人)中公开。

[0159] 对于含有光致漂白的染料的实施例,光致漂白的染料的颜色构成和漂白特性根据多种因素而异,所述多种因素包括(例如)酸强度、介电常数、极性、含氧量以及大气环境中的含水量。然而,染料的漂白特性可容易地通过照射牙科用组合物并且评估颜色变化来确定。优选地,至少一种光致漂白染料至少部分可溶于可硬化树脂。

[0160] 光致漂白染料的示例性类别在例如美国专利No.6,331,080(Cole等人)、No.6,444,725(Trom等人)和No.6,528,555(Nikutowski等人)中公开。优选的染料包括例如玫瑰红、亚甲紫、亚甲蓝、荧光素、伊红黄、伊红Y、乙基伊红、伊红蓝、伊红B、赤藓红B、赤藓红黄共混物、甲苯胺蓝、4',5'-二溴荧光素以及它们的组合。

[0161] 本发明组合物的颜色变化通过光引发。优选地,牙科用组合物的颜色变化使用光化辐射引发,例如使用发射足够时间量可见光或近红外(IR)光的牙科用固化光引发。引发本发明的牙科用组合物中的颜色变化的机制可与使树脂硬化的硬化机制分开进行或基本上与其同步进行。例如,组合物可在化学引发(如氧化还原引发)或热引发聚合时发生硬化,而从初始颜色到最终颜色的颜色变化可在硬化处理之后暴露于光化辐射时发生。

[0162] 组合物颜色从初始颜色到最终颜色的变化优选地通过比色试验进行定量。使用比色试验测定 ΔE^* 值,其指示3维色空间中的总颜色变化。在正常光照条件下,人眼可以辨别大约3 ΔE^* 单位的颜色变化。本发明的牙科用组合物优选地能够具有的颜色变化 ΔE^* 为至少20;更优选地, ΔE^* 为至少30;最优选地, ΔE^* 为至少40。

[0163] 各种任选添加剂

[0164] 本发明组合物可以任选包含溶剂(如醇(如丙醇、乙醇)、酮(如丙酮、甲基乙基酮)、酯(如乙酸乙酯)、其他非水溶剂(如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1-甲基-2-吡咯烷酮))和水。

[0165] 如果需要,本发明的牙科用组合物可包含添加剂,诸如指示剂、染料、颜料、抑制剂、促进剂、粘度调节剂、润湿剂、缓冲剂、稳定剂、以及对本领域内的技术人员而言显而易见的其他类似成分。粘度调节剂包括温敏性粘度调节剂(诸如可得自新泽西州帕西帕尼的巴斯夫怀恩多特公司(BASF Wyandotte Corporation, Parsippany, NJ)的PLURONIC F-127和F-108),并且可以可选在调节剂上包含可聚合部分或不同于所述调节剂的可聚合组分。此类温敏性粘度调节剂在美国专利No. 6,669,927(Trom等人)和美国专利申请公开No. 2004/0151691(Oxman等人)中有所描述。

[0166] 另外,还可向所述牙科用组合物中加入药剂或其他治疗性物质。例子包括但不限于,氟化物源、增白剂、防龋剂(如木糖醇)、钙源、磷源、再矿化剂(如磷酸钙化合物)、酶、口气清新剂、麻醉剂、凝结剂、酸中和剂、化学治疗剂、免疫响应调节剂、触变胶、多元醇、抗炎剂、抗微生物剂(除了抗微生物类脂组分以外的)、抗真菌剂、治疗口腔干燥的试剂、脱敏剂等通常用于牙科用组合物中的类型。还可使用上述任何添加剂的组合。本领域内的技术人员无需进行过多的实验就可以选择上述任何一种添加剂及其量,以实现所需的结果。

[0167] 粘合方法

[0168] 可使用本领域中熟知的方法(如直接或间接粘合方法),将具有附接到制品表面的可压缩材料的牙科制品(如矫正器具)粘合到牙齿结构。

[0169] 优选的是,可压缩材料306包含由制造商在其中提供的可硬化牙科用组合物308。在另一个实施例中,可由医师将可硬化牙科用组合物308添加到可压缩材料306。例如,医师可将可硬化牙科用组合物308施用到可压缩材料306,或可将可压缩材料306沉入或浸入可硬化牙科用组合物308中。

[0170] 可采用直接和/或间接的方法,使用如本文所述的可压缩材料和可硬化牙科用组合物将牙科制品(如矫正器具)粘合到牙齿结构上。根据图8中所示的实施例,组件10抵靠牙齿结构,直到器具11的基部12基本压靠在牙齿结构上。然后硬化该可硬化牙科用组合物308。在此过程中,用足够的压力将矫正器具施加到牙齿结构上,以基本上填充器具和牙齿结构之间的任何空隙。

[0171] 由于牙齿结构表面的轮廓可能不与基部12外表面的轮廓精确匹配,因此,可压缩

材料306可在一些区域中基本上完全压缩(如,剩余最多10%的初始孔体积)和在其他区域中基本上不压缩(如,剩余至少90%的初始孔体积),或进行一定程度的压缩。在某些实施例中,尽可能完全压缩可压缩材料306以使矫正器11和牙齿结构之间的距离降至最低,这可有利于准确表达矫正器的指示。对于某些实施例,可压缩材料306可具有0.8毫米(mm)(0.03英寸)至2.5mm(0.1英寸)的初始(未压缩)厚度,和至少一些部分中0.12mm(0.005英寸)至0.25mm(0.01英寸)的压缩厚度(如,为未压缩厚度0.1倍的压缩厚度)。压缩可压缩材料306可使过量的可硬化牙科用组合物24从已压缩的可压缩材料306中流到矫正器11周边处或其附近的牙齿结构50上。

[0172] 在一些实施例中,可在硬化期间对可压缩材料施加压力以防止可压缩材料的回弹。在其他实施例中,可压缩材料甚至将在压力解除后仍保持压缩状态。

[0173] 牙齿结构可以未经过处理,也可以经过处理。在一些实施例中,在使可压缩材料306接触牙齿结构之前,用自蚀刻底漆对牙齿结构进行处理。对于此类实施例,通常可在压缩可压缩材料期间,或压缩可压缩材料之后立即硬化可硬化牙科用组合物。在一些实施例中,可硬化牙科用组合物具有自蚀刻性,并且在施用矫正器11之前,牙齿结构可以是未经处理的。对于此类实施例,可硬化牙科用组合物优选地接触牙齿结构一段时间(如15秒或更多),然后再硬化可硬化牙科用组合物。作为另外一种选择,可通过如下方式处理牙齿结构:先进行磷酸腐蚀,然后用合适的畸齿矫正底漆进行处理,例如TRANSBOND XT牌底漆或TRANSBOND MIP牌底漆(均得自加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA))。

[0174] 在将矫正器11施用到牙齿结构上时,可对可硬化牙科用组合物和/或可压缩材料(如,用于其中可压缩材料为例如发泡和可任选地部分硬化的牙科用组合物的实施例)进行硬化以将畸齿矫正器粘附至牙齿结构。硬化牙科用组合物的多种合适的方法在本领域中是已知的。例如,在一些实施例中,可通过暴露在紫外线或可见光的方式来硬化可硬化牙科用组合物。在其他实施例中,可硬化牙科用组合物可作为多部分组合物提供,该组合物在结合两个或更多个部分时硬化。

[0175] 如本文所述的可压缩材料可用于间接粘合方法。对于间接粘合方法,通常可使用放置装置将畸齿矫正器设置在例如患者牙弓模型(如复制石膏或“石头”模型)上,从而得到用于在以后安装在患者牙齿结构上的定制基部。在一个实施例中,畸齿矫正器有附接到其基部以用于粘合到复制石膏或“石头”模型上的可压缩材料。从而,可在例如硬化可硬化牙科用组合物时对可压缩材料进行压缩以形成定制基部。示例性间接粘合方法在例如美国专利No. 7,137,812(Cleary等人)中有所描述。在另一个实施例中,使用临时粘合剂在形成放置装置期间将托槽固定在模型上的适当位置,该临时粘合剂可以被洗掉。

[0176] 在另一个实施例中,可使用附接的矫正器在患者牙齿的快速原型模型(例如通过立体光照型技术、选择性激光烧结、熔融沉积成型等,或它们的组合制备)周围形成间接粘合放置装置。此类快速原型模型可通过扫描患者牙齿的压痕、患者牙齿的模型或直接扫描牙齿所提供的数据来制备。可在形成放置装置期间通过例如临时粘合剂或例如在已公布的美国专利申请No. 2006/0257821(Cinader等人)中描述的具有引导装置的摩擦件来将托槽固定在适当位置。可在从立体光照型技术模型移除可压缩材料之后将其添加到托槽基部。对于其中托槽通过具有放置引导装置的摩擦件固定在适当位置的实施例,可在可压缩材料

放置在引导装置中之前将其附接到托槽。如果可硬化牙科用组合物不存在,则可在任意时间将可硬化牙科用组合物添加到可压缩材料,所述任意时间为紧跟从快速原型模型移除之后到紧跟放置在患者口腔中之前。

[0177] 在间接粘合方法的其他实施例中,放置装置中提供的畸齿矫正器可包括附接到诸如定制舌面矫正器(其可以任选地由已压缩、可压缩材料形成)之类的定制基部的可压缩材料,以粘合到患者牙齿。此类实施例在美国专利公布No.2009/0233252(Cinader)中有详细描述。

[0178] 有利的是,对于其中未填充或稍微填充可硬化牙科用组合物的实施例,医师可以不必从牙齿结构中移除过量的牙科用组合物(如,硬化或未硬化)。

[0179] 如果需要移除过量的牙科用组合物,则移除未填充或稍微填充的牙科用组合物(如,硬化或未硬化)可通常由医师或患者通过以下方式实施:用水漱口、涂覆牙膏、刷牙、或它们的组合,这可以降低可在移除过量的高度填充的硬化牙科用组合物期间发生的矫正器被撞出和/或损坏牙釉质的风险。在另一个实施例中,此类过量的未填充或稍微填充的可硬化或硬化牙科用组合物可保留在牙齿上,作为例如可优选地为牙齿结构提供额外保护的密封剂。

[0180] 本发明的目的和优点将通过下列实例进一步说明。然而值得注意的是,这些实例中叙述的具体材料及其量以及其他条件和细节,不应解释为是对本发明的不当的限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计,所有水均为去离子水,所有分子量均为重均分子量,并且所有化学品和试剂均得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO)。

[0181] 实例

[0182] 如本文所用:

[0183] “TBSLV”是指畸齿矫正粘合剂,可以商品名TRANSBOND Supreme LV牌低粘度光固化粘合剂,得自加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA)。

[0184] “TBXT底漆”是指未填充的畸齿矫正底漆,可以商品名TRANSBOND XT牌底漆,得自加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA)。

[0185] “TBXT糊剂”是指填充的畸齿矫正粘合剂,可以商品名TRANSBOND XT牌粘合剂,得自加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA)。

[0186] 纤维垫制备

[0187] 使用得自德国路德维希港的巴斯夫股份公司(BASF SE (Ludwigshafen, Germany))的B24尼龙树脂制备熔喷纤维网。在下列条件下收集标称20英寸(50.8厘米)宽纤维网的样品卷。使用1.5英寸单螺杆挤出机,在约320°C的熔融温度和22磅/小时(10千克/小时)的速度下操作,将聚合物通过20英寸(50.8厘米)宽的钻孔孔口模挤出。模具到收集器的距离为6英寸(15.0厘米)。以44克/平方米的基重收集纤维网的样品,并根据Davies, C.N., “The Separation of Airborne Dust and Particles,” Institution of Mechanical Engineers, London Proceedings IB, 1952(Davies, C.N., “气载尘埃和粒子的分离”, 机械工程师协会, 伦敦论文集IB, 1952年)中所述的方法评估有效纤维直径。调节空气温度和速度以实现5.5微米的目标有效纤维直径。

[0188] 基底制备

[0189] 所有测试样品均通过未切割的牛牙齿制备,其被清洁并部分嵌入圆形聚甲基丙烯酸甲酯盘中,其中唇齿表面露出。所有牙齿均用细粉状意大利浮石(得自新泽西州梅伍德的塞瓦拉波公司(Servalab, Inc., Maywood, NJ))磨光,然后用水冲洗并用气枪干燥。然后在粘合之前,分别使用37%的磷酸(得自加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA))蚀刻牙齿和TBXT底漆对牙齿涂底漆。

[0190] 剪切剥离粘合强度测试程序

[0191] 使用以下标准化方法测定剪切剥离粘合强度。首先,使用向上取向的齿龈配合翼将每个粘合的试件安装在测试固定装置中,该测试固定装置附接到QTEST/5牌力学测试机(明尼苏达州伊登普雷里的MTS系统公司(MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN))。将0.020英寸(0.051厘米)直径的标准圆线套在咬合的配合翼下方并附接到测试机的夹头上。在调整初始夹头位置使线贴合之后,其将以每分钟0.2英寸(每分钟5毫米)的速度向上平移,直到托槽脱粘。记录最大力并除以所测托槽基部的表面积以得到粘合强度大小。每个报告的粘合强度值均表示十五次重复测量的平均值。

[0192] 还基于在显微镜下观察到的断裂面测定了残余覆盖率。该覆盖率以百分比表示,表示为牢固粘合到粘合基部的硬化树脂的面积除以总的粘合基部面积。

[0193] 实例1-2以及对比物A和B中的Rocatec处理

[0194] 实例1-2以及对比物A和B使用经Rocatec方法处理的畸齿矫正托槽粘合基部。每个粘合基部均使用涂覆二氧化硅的氧化铝喷砂介质进行了喷砂处理,该涂覆二氧化硅的氧化铝喷砂介质可以商品名Rocatec Plus得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M, St. Paul, MN)。喷砂处理使用喷砂模块执行,该喷砂模块可以商品名Rocatec Jr.得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M, St. Paul, MN),其中模块在约一厘米的距离处设置为在2.8巴下持续二至三秒。然后将硅烷溶液(如乙醇中的硅烷,可以商品名3M ESPE Sil得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M, St. Paul, MN))施加到处理过的基部表面,并允许在室温下干燥至少五分钟。

[0195] 实例1-2

[0196] 根据以下程序制备实例1-2。第一步,将粘结树脂球形滴精确设置在VICTORY SERIES牌不锈钢畸齿矫正托槽(左上中央托槽,零件号017-401,得自加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA))的粘合表面的中央,该粘结树脂球形滴具有约1.3毫米的直径(等于约1毫克的粘结树脂)。实例1将TBSLV用作粘结粘合剂,而实例2将TBXT糊剂用作粘结粘合剂。第二步,将尼龙纤维垫压贴在粘合表面,从而将粘结粘合剂挤压在纤维垫和托槽的网孔基部之间,该尼龙纤维垫具有稍大于粘合表面的横向尺寸。然后硬化该粘结粘合剂,方法是使其在来自ORTHOLUX牌LED固化灯(加利福尼亚州蒙罗维亚的3M联合技术公司(3M Unitek, Monrovia, CA))的光化辐射中暴露10秒钟。然后使用一把剪刀沿着粘合垫的周边修剪纤维垫,使得纤维垫具有与粘合垫相同的尺寸和形状。第三步,将TBXT底漆充分地施用到多孔纤维垫上,直到纤维垫完全饱和。

[0197] 对每个试件执行粘合,方法是将托槽-粘合剂组件压贴在牙齿表面,直到其完全压靠在牙齿表面。然后硬化粘合剂,方法是使其在来自ORTHOLUX牌LED固化灯的光化辐射中暴露10秒钟(托槽的近侧和远侧各暴露5秒钟)。

[0198] 对比物A-C

[0199] 使用VICTORY SERIES牌托槽分别制备对比物A和B,该托槽具有与实例1和2中所用

相同的粘结粘合剂。然而,与实例1和2不同的是,并没有选择性地将对比物A和B的粘结粘合剂施加到粘合表面。相反,将过量的粘结粘合剂均匀施用在整个粘合表面上,并随后使用直尺进行刮擦,使得粘结粘合剂保持在与网孔基部的顶部表面大致齐平的水平上。后续步骤(包括使用TBXT底漆使纤维垫饱和以及粘合到牙齿)与实例1和2中所用的步骤相同。

[0200] 对比物C不包括纤维垫或任何其他可压缩材料。相反,对比物C使用了以常规方式涂覆TBXT糊剂的VICTORY SERIES牌托槽。当每个托槽均安装在其相应的牛牙齿上时,TBXT糊剂涂覆在整个粘合表面上,并且过量的TBXT糊剂沿每个托槽基部周边挤出。在硬化TBXT糊剂之前移除过量的粘合剂。根据上述针对实例1和2以及对比物A和B的描述进行粘合。

[0201] 实例1-2和对比物A-C的剪切剥离粘合强度以及残余覆盖率的百分比示出在下表1中。在两个样品的T测试(在MINITAB牌14软件(宾夕法尼亚州立学院(State College,PA))上进行)中,经测定,实例2和对比物B之间存在显著的剪切剥离粘合强度差异。该显著的差异通过这两个样品之间0.041的P-值证明。

[0202] 表1在实例1-2和对比物A-C上进行的剪切剥离粘合强度测试

[0203]

实例/ 对比物	粘结 粘合剂	粘结 条件	粘合强度 (MPa)	残余 覆盖率
1	TBSLV	少量	14.62 ± 2.20	90%
2	TBXT 糊剂	少量	19.14 ± 2.21	100%
A	TBSLV	大量	16.18 ± 3.36	64%
B	TBXT 糊剂	大量	16.97 ± 3.21	90%
C	无	不适用	20.16 ± 5.68	不适用

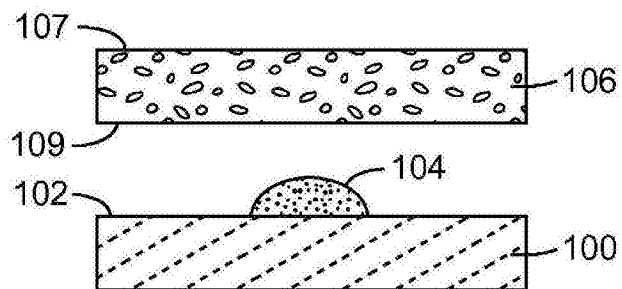


图1

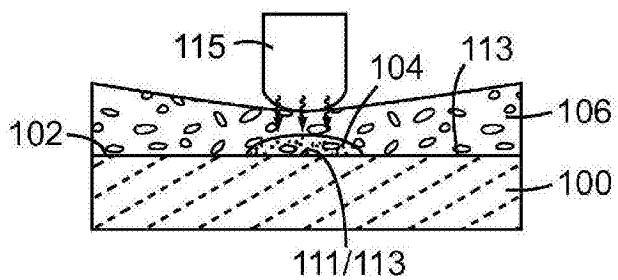


图2

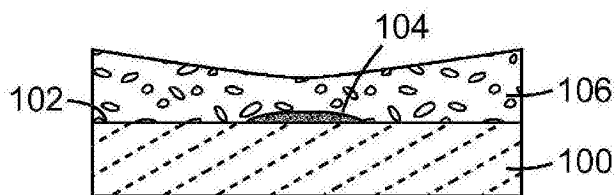


图3

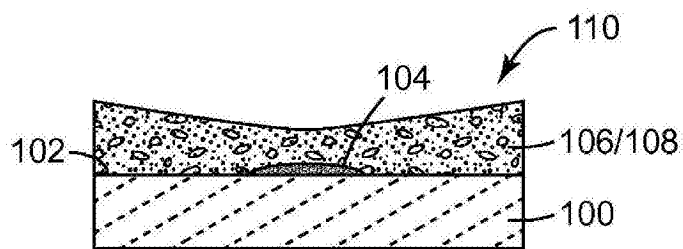


图4

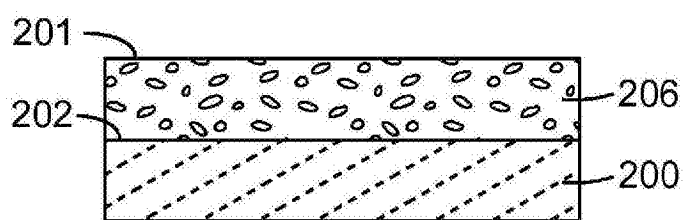


图5

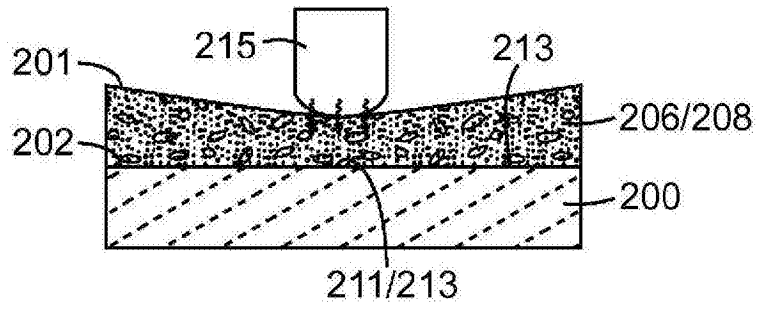


图6

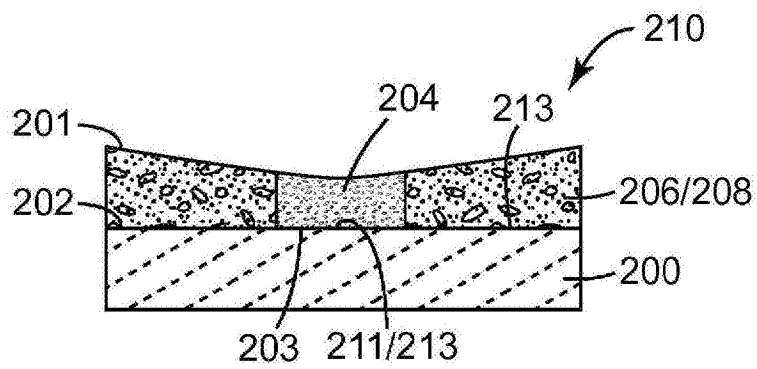


图7

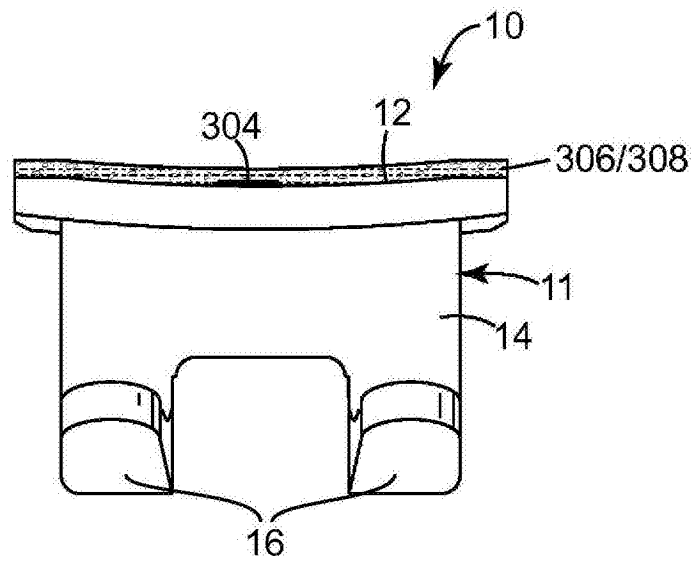


图8

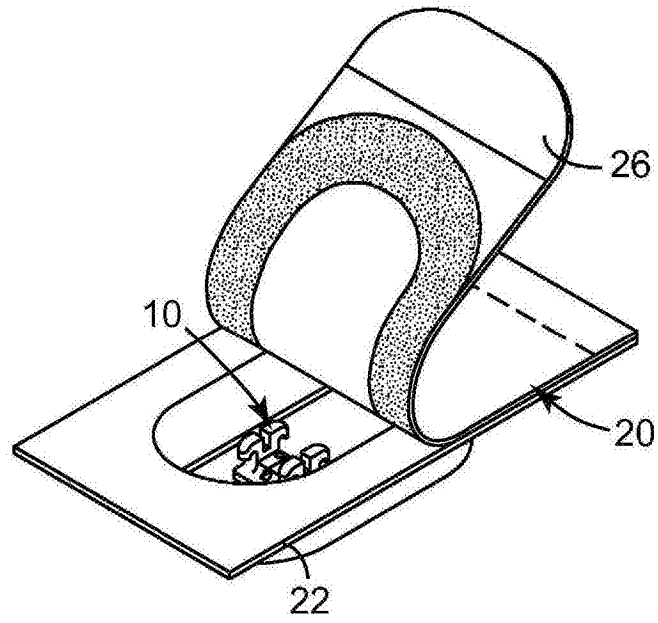


图9