

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

A61K 6/08

C08F 20/22

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00107038.X

[43]公开日 2000年10月18日

[11]公开号 CN 1270016A

[22]申请日 2000.3.3 [21]申请号 00107038.X

[30]优先权

[32]1999.3.3 [33]JP [31]54847/1999

[71]申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72]发明人 畑中宪司

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 周慧敏

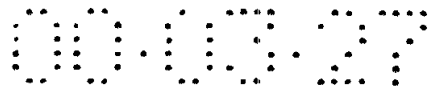
权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 托牙底垫

[57]摘要

提供一种含有氟代(甲基)丙烯酸酯的托牙底垫,所述氟代(甲基)丙烯酸酯含有特定的侧链结构和特定量的多官能团(甲基)丙烯酸酯。该托牙底垫没有常规托牙底垫那样易于脱色和着色以及易于吸收有味物质和水的严重问题;其具有良好的抗污染和抗着色性能,固化的产品坚韧。

ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1. 托牙底垫, 其包括(a) 丙烯酸类树脂,  
(b) 通式(I)的氟代(甲基)丙烯酸酯:



其中,  $\text{R}^1$  代表氢原子或甲基;  $\text{R}^2$  代表亚烷基;  $\text{Rf}$  代表全氟烷基;  $\text{R}^2+\text{Rf}$  总共含有 4-10 个碳原子, 在组成  $\text{R}^2+\text{Rf}$  的碳原子中, 这些碳原子所连有的氟原子至少为这些碳原子所连原子总数的 50%,

(c) 多官能团(甲基)丙烯酸酯, 和(d) 聚合反应引发剂。

10        2. 权利要求 1 要求保护的托牙底垫, 在式(I)氟代甲基丙烯酸酯中, 组成  $\text{R}^2+\text{Rf}$  的碳原子数目为 6-10。

3. 权利要求 1 要求保护的托牙底垫, 其含有 25-85 重量%的丙烯酸类树脂(a)、15-75 重量%的氟代(甲基)丙烯酸类树脂(b)、0.1-20 重量%的多功能团(甲基)丙烯酸酯(c)和 0.1-10 重量%的聚合反应引发剂(d)。

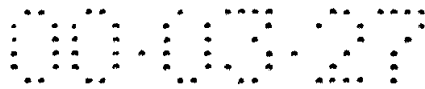
15        4. 权利要求 1 要求保护的托牙底垫, 其中氟代(甲基)丙烯酸酯(b) 是至少一种选自下列物质的化合物: 甲基丙烯酸-1H,1H,3H-六氟丁基酯、甲基丙烯酸-1H,1H,5H-八氟戊基酯、甲基丙烯酸-1H,1H,6H-十氟己基酯和甲基丙烯酸-1H,1H,7H-十二氟庚基酯。

20        5. 权利要求 1 要求保护的托牙底垫, 其中多官能团(甲基)丙烯酸酯(c)是至少一种二(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯化合物, 该化合物中两个(甲基)丙烯酰基之间的亚烷基含有 3-20 个碳原子(亚烷基可以是直链、支链或环状结构)。

25        6. 权利要求 1 要求保护的托牙底垫, 其形式为粉末/液体双包装组合物, 该组合物通过组合过氧化物和叔胺的聚合引发剂(d)进行化学聚合反应, 其中粉末组份包括丙烯酸类树脂(a)和加入到其中的过氧化物; 液体组份含有叔胺、氟代(甲基)丙烯酸酯(b)和多官能团(甲基)丙烯酸酯(c), 粉末成分和液体成分混合以使单体聚合。

7. 权利要求 6 要求保护的托牙底垫, 其中丙烯酸类树脂粉末是粒子大小为 10-100 微米的球形颗粒。

30        8. 权利要求 6 要求保护的托牙底垫, 其中粉末组份含有附加的无机氧化物微粉, 微粉的粒子大小为 0.001-0.1 微米, 比表面积为 10-500 $\text{m}^2/\text{g}$ 。



## 说明书

### 托牙底垫

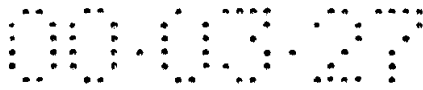
5 本发明涉及托牙底垫 (rebases)

在老年病人或者掉牙的其它病人的牙科治疗中, 应用丙烯酸、聚砷或聚碳酸酯托牙。通常来说, 对于插入托牙的情况, 常常存在明显的峭吸收, 这样, 因为参与垫牙齿的口腔粘膜会变得较差, 同时因为颞骨被再吸收, 牙槽骨经常塌陷。因此, 据指出, 当长久使用时, 即使经精确制造的托牙也会逐渐不能很好地适应口腔。

当插入的托牙不能很好地适应口腔时, 通常采用托牙底垫用于重建面向口腔粘膜的托牙表面, 因此再次使这样重建的托牙良好地适应口腔。为此目的, 应用托牙底垫的方式如下: 简单地说, 在口腔粘膜面对的不适合的托牙表面, 堆积尚未聚合和固化(此时为糊状物)的托牙底垫, 然后, 这种表面堆积底垫的托牙返回至病人的口腔, 在此条件下, 使病人的上下部牙齿咬合, 因此使托牙紧密接触口腔粘膜, 这样托牙表面的底垫印上口腔粘膜的表面轮廓, 然后, 使底垫聚合并固化。在这种治疗中, 仍然存在于口腔的底垫可以被直接聚合和固化, 或者, 在印上口腔粘膜的表面轮廓后, 将其取出, 使其在口腔外聚合和固化。

然而, 同托牙本身相比, 传统的托牙底垫是存在问题的, 因为当它们插入口腔长时间后, 容易脱色、吸收有味物质、吸收水, 并且容易受污染和着色。对于年长的人来说, 护理它们的托牙常常是比较困难的, 应用传统的底垫更换衬片的他们的托牙, 长时间用于口腔后, 会非常容易受污染和着色, 因此, 其口腔健康状况会更恶化。而且, 传统的底垫还存在另一个问题: 用它们进行牙科治疗时, 会对病人产生剧烈疼痛。这是因为它们在聚合前接触口腔粘膜时, 会大量刺激口腔粘膜。

为了防止托牙底垫被污染或着色, 有人提出应用含氟牙科材料。已经公开了一些这样的物质, 其包括分子中含氟的(甲基)丙烯酸酯单体。例如, 在日本专利公开号 33110/1987 中, 公开了含有聚合物的牙科组合物, 其中一种组成成分是 $\alpha$ -位含氟原子的丙烯酸酯。该组合物得到具有高机械强度的牙科材料。然而, 该组合物牙科材料仍然存在问题: 它用于口腔时, 其抗脱色和抗着色性能



不令人满意，同时吸收有味物质和吸收水。而且，尽管其具有高机械强度，但它并不坚韧，其固化产品坚硬并且易碎。

5 在“牙科材料和应用(Dental Materials and Applications)”第9卷第2期第257-264页(1990)中，公开了一种软托牙底垫用组合物，包括：氟橡胶聚合物成分、1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物或1,1-二氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和作为单体成分的、含2-5个侧链碳原子的氟代(甲基)丙烯酸酯。同传统的软底垫比较，此处公开的、由组合物聚合和固化制备的这些底垫是更优越的，因为它们吸水量降低和组成单体的释放量降低，但仍然不能令人满意的是：用于口腔时，它们容易脱色或着色，吸收有味物质。

10 在“牙科材料和应用(Dental Materials and Applications)”第2卷第1期第50-57页(1983)中，公开了一种牙科树脂，包括：作为聚合物成分的聚甲基丙烯酸甲酯和作为单体成分的甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯。优点是它所粘附的蛋白质的量在某种程度上被减少。然而，其效果不令人满意，另外，所公开的牙科树脂仍然存在问题：当用于口腔时，它常常脱色或着色，并且吸收水和有味物质。

15 根据上面提到的相关领域技术，很难得到这样的托牙底垫：其具有令人满意的抗脱色和抗着色性能，令人满意的抗气味吸收性和令人满意的抗水吸收性。另外，上面所述的传统物质的聚合和固化产品是有缺点的，因为它们虽然坚硬但易碎。而且，它们用于牙科底垫还存在一个问题：在聚合以前接触口腔粘膜以印上口腔粘膜表面轮廓时，它们非常刺激口腔粘膜。

20 如上所述，传统托牙底垫存在严重的问题：同托牙本身相比，它们非常容易被污染和着色。为了解决这个问题，曾尝试用含氟代(甲基)丙烯酸酯的牙科材料，然而，这样做仍然存在缺陷：它们的抗污染和抗着色性能不令人满意，并且它们固化后变脆。

25 这样，本发明的目的是提供具有良好抗污染和抗着色性能并且在固化后仍保持坚韧的托牙底垫。本发明的另一个目的是提供托牙底垫，其与口腔粘膜接触以便印上口腔粘膜表面轮廓时几乎不刺激口腔粘膜，同时用它们对病人进行牙科治疗时不会产生剧烈疼痛。

30 作为本发明的发明者，我们刻苦研究以解决上面提到的问题，以达到上面提出的本发明的目的，我们令人惊奇地发现：这样的牙科底垫能够解决所有上述问题，所述牙科底垫含有作为单体成分的氟代(甲基)丙烯酸酯，该氟代(甲基)

丙烯酸酯含有特定的侧链结构，并含有特定量的多官能团甲基丙烯酸酯。在这些发现的基础上，我们完成了本发明。

特别地，本发明提供的牙科底垫含有：(a) 丙烯酸类树脂，(b)通式(I)结构的氟代(甲基)丙烯酸酯：



其中， $\text{R}^1$  代表氢原子或甲基； $\text{R}^2$  代表亚烷基； $\text{Rf}$  代表全氟烷基； $\text{R}^2+\text{Rf}$  总共含有 4-10 个碳原子，与组成  $\text{R}^2+\text{Rf}$  的碳原子相连的氟原子至少为这些碳原子所连原子总数的 50%，

(c) 多官能团(甲基)丙烯酸酯，和(d) 聚合反应引发剂。

10        在本发明的托牙底垫中，式(I)的氟代(甲基)丙烯酸酯(b) 参与增强该托牙底垫的抗脱色和抗着色性能。我们已经发现：当未固化的组合物接触口腔粘膜以便印上该粘膜表面轮廓时，组合物中的氟代(甲基)丙烯酸酯(b)能够有效地防止组合物刺激口腔粘膜。在式(I)中， $\text{R}^2$  代表亚烷基， $\text{Rf}$  代表全氟烷基。亚烷基和全氟烷基可以是直链、支链和环状结构。在其中，氢原子可以部分地被羟基取代。

15        为了增强固化组合物的抗脱色和抗着色性能，同时为了避免非固化组合物刺激口腔粘膜，在组份(b)的式(I)中， $\text{R}^2+\text{Rf}$  总共必须至少含有 4 个碳原子，但优选至少 6 个碳原子，与组成  $\text{R}^2+\text{Rf}$  的碳原子相连的氟原子至少为其所连总原子数的 50%。当组成  $\text{R}^2+\text{Rf}$  的碳原子数目增加时，只要与组成  $\text{R}^2+\text{Rf}$  的碳原子相连的氟原子至少为它们所连总原子数的 50%，则固化组合物的抗脱色和

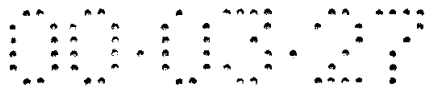
20        抗着色性能增强，并且非固化组合物几乎不刺激口腔粘膜。然而，组成  $\text{R}^2+\text{Rf}$  的碳原子数超过 10 时，聚合并固化的组合物的坚韧性降低。

该组合物中含有多官能团(甲基)丙烯酸酯(c)时，能够在某种程度上提高固化组合物的韧性，但仍不能令人满意。当在组合物中加入大量的单体(c)时，则是不适宜的，因为这样会降低固化组合物的抗脱色和抗着色性能。从这一点看，

25        组份(b)中组成  $\text{R}^2+\text{Rf}$  的碳原子数目必须最多为 10，并且其范围必须是 4-10。

氟代(甲基)丙酸酯(b)能够有效地防止固化组合物被脱色或着色，同时还防止非固化的组合物刺激口腔粘膜，但是如果该组合物仅仅含有作为单体成分的组份(b)，其聚合的和固化的产品不能含有交联结构。如果这样，很难防止有味物质和水渗透到该固化组合物里面。因此，为了防止该固化组合物吸收有味物

30        质和水，有效的方法是把多官能团(甲基)丙烯酸酯加入到组合物中。组合物中



单体的含量为 0.1-20 重量%，优选 2-15 重量%。如果单体含量小于 0.1 重量%，该固化组合物仍然能吸收水和有味物质。但如果单体含量大于 20 重量%，该固化组合物的抗脱色和抗着色性能将会降低。对于加入到组合物中的那种类型的单体，我们发现：至少一种二(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯能够更有效地防止该固化组合物吸收水和有味物质，并且能提高该固化组合物的坚韧性，在该醇(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯中，在这两个(甲基)丙烯酰基团之间的亚烷基含有 3-20 个碳原子(该亚烷基可以是直链、支链和环状结构)。

本发明组合物的基本组成是：作为聚合物组份的丙烯酸类树脂、作为单体成分的氟代(甲基)丙烯酸酯和多官能团(甲基)丙烯酸酯、和聚合反应引发剂。这样，该丙烯酸类树脂是托牙底垫基质所必需的；该氟代(甲基)丙烯酸酯和多官能团(甲基)丙烯酸酯能够在很大程度上解决传统底垫所带来的问题：脱色和着色，吸收水和有味物质。

本发明托牙底垫中，丙烯酸类树脂是聚合物，它包括至少一种(甲基)丙烯酸酯单位和能够与它们共聚的其它单体单元。例如：用于其中的甲基丙烯酸酯包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯和甲基丙烯酸环己酯等；丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸环己基酯和丙烯酸苄酯等。这些(甲基)丙烯酸酯可以单独应用或组合应用，用于组成该共聚物。

能够与这些(甲基)丙烯酸酯共聚的其它单体包括：例如二烯烃化合物如 1,3-丁二烯、2,3-二甲基丁二烯和异戊二烯等；芳香族乙烯化合物例如苯乙烯、乙烯基甲苯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯等；N-取代的马来酰亚胺例如 N-环己基马来酰亚胺、N-邻氯苯基马来酰亚胺和 N-叔丁基马来酰亚胺等；乙烯氧化物例如丙烯腈和甲基丙烯腈等。这些共聚单体可以单独或组合用于组成该共聚物。

可交联单体也可用作共聚单体。例如它们是多官能团单体包括甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、肉桂酸烯丙酯、山梨酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、1,2,4-苯三酸三烯丙酯、富马酸二烯丙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)酸聚乙二醇酯、二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸-1,3-丁二醇酯和二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯等。这些共聚单体可以单独应用或组合应用来组成共聚物。

在上面指出的、组成丙烯酸类树脂的成分中，由于聚合并固化组合物的机







底垫比那些含有任何其它(氟代)甲基丙烯酸酯的托牙底垫更优良些, 因为前者很难脱色和染色, 并且几乎不吸收水和有味物质, 它们还几乎不刺激口腔粘膜。

在本发明托牙底垫所用的多官能团(甲基)丙烯酸酯(c)中, 优选的例子包括二(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯例如: 二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,3-丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,5-戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,7-庚二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,8-辛二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,10-癸二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,11-十一烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,12-十二烷基二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,13-十三烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,14-十四烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,15-十五烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,16-十六烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,17-十七烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,18-十八烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,19-十九烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,20-二十烷二醇酯和二(甲基)丙烯酸-新戊二醇酯等。二(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯例如二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯和二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯等等; 以及二(甲基)丙烯酸甘油酯、2,2'-双{对( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧- $\beta$ -羟丙氧基)苯基}丙烷、二(甲基)丙烯酸双酚 A 酯、2,2'-双(4-甲基丙烯酰氧聚乙氧基苯基)丙烷(一个分子中含有 2-10 个乙氧基基团)、1,2-双(3-甲基丙烯酰氧-2-羟丙氧基)丁烷、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯和(甲基)丙烯酸尿烷酯等等。组合物中可以含有一个或多个这些(甲基)丙烯酸酯单体, 其或者单独应用或者组合应用。

在上面提到的这些多官能团(甲基)丙烯酸酯中, 特别优选的是二(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯、其中这两个(甲基)丙烯酰基之间的亚烷基含有 3-20 个碳原子。在这些化合物中, 亚烷基可以是直链、支链或环状结构。含有一种或多种这些化合物的组合物比那些含有任何其它多官能团(甲基)丙烯酸酯的组合物更优良些, 因为在它们中的化合物能更有效地防止聚合的并固化的组合物吸收水和有味物质。我们发现: 这种类型单体的另一个优点是: 当把它们中的任何一种加入到本发明的组合物中时, 能够进一步提高固化组合物的坚韧性。

在本发明的托牙底垫中, 丙烯酸类树脂、氟代(甲基)丙烯酸酯和多官能团(甲基)丙烯酸酯的比例优选范围是: 丙烯酸类树脂(a)的含量为 25-85 重量%, 氟代(甲基)丙烯酸(b)的含量为 15-75 重量%, 多官能团(甲基)丙烯酸酯(c)的含量是

0.1-20 重量%。

在本发明的组物的一个优选实施方案中，该组物包括：(a) 25-85 重量%的、重均分子量为 10,000-1,000,000 的丙烯酸类树脂；(b) 15-75 重量%的、至少一种选自下列物质的氟代(甲基)丙烯酸酯：甲基丙烯酸-1H,1H,3H-六氟丁基酯、甲基丙烯酸-1H,1H,5H-八氟戊基酯、甲基丙烯酸-1H,1H,6H-十氟己基酯和甲基丙烯酸-1H,1H,7H-十二氟庚基酯；及(c) 0.1-20 重量%含量的、至少一种选自二(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯的多官能团(甲基)丙烯酸酯，其中在这两个(甲基)丙烯酰基之间的亚烷基含有 3-20 个碳原子(该亚烷基可以是直链、支链或环状结构)。该优选的化合物特别有利于托牙底垫，因为其易于处理，并且其固化的产品坚韧，还显示良好的抗污染和抗着色性能。

关于本发明的托牙底垫，一个特别的特性是：其聚合的并固化的组物产品具有良好的抗污染和抗着色能力。特别地，本发明的托牙底垫更难被可食用染料着色，并且，同其它任意传统的托牙底垫相比，其吸水量(水吸收是底垫产生臭味的原因之一)和吸收有味物质的量大大减少。更具体地说，传统托牙底垫在姜黄(咖喱粉)水溶液中的着色程度 $\Delta E^*$ 至少为 40，因此其在溶液中的水吸收约  $15\mu\text{g}/\text{mm}^3$  左右；但另一方面，本发明组物的姜黄着色程度 $\Delta E^*$ 比通常水平要低，其水吸收降低到至多为  $10\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ，其甲硫醇吸收降低到约为常规市售托牙底垫产品的  $2/3$ 。本发明的组物可以具有如上所述的抗污染和抗着色性能的情况下，该组物还可以任意地加入与该组物中的式(I)的氟代(甲基)丙烯酸酯和多官能团(甲基)丙烯酸酯共聚的任何其它能聚合的单官能团单体。

作为能聚合的单官能团单体组份，通常优选地是单官能团(甲基)丙烯酸酯。例如，它们包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 4-氢糠基酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸十六烷基酯等等。

用作本发明托牙底垫的聚合反应引发剂可以是任意已知的引发剂，对此没有特别的规定。它可以是任何光聚合反应引发剂和/或热聚合反应引发剂和/或化学聚合反应引发剂。所述光聚合反应引发剂包括：例如 $\alpha$ -二酮/还原剂、缩酮/还原剂和噻吨酮/还原剂的组合等等。所述 $\alpha$ -二酮包括：例如樟脑醌、二苯乙二酮和 2,3-戊二酮等等。所述缩酮包括例如：苄基·二甲基缩酮、苄基·二

乙基缩酮等等。所述噻吨酮包括：例如 2-氯噻吨酮和 2,4-二乙基噻吨酮等等。

所述还原剂包括：例如叔胺如甲基丙烯酸-2-(二乙基氨基)乙酯、N,N-双[(甲基)丙烯酰氧基乙基]-N-甲胺、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸丁酯、4-二甲氨基苯甲酸丁氧基乙酯、N-甲基二乙醇胺、4-二甲氨基二苯甲酮、N,N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺、二甲氨基菲酚(phenanthol)等等；醛类例如二甲氨基苯甲醛和对苯二醛等等；硫醇化合物例如 2-巯基苯并噁唑、癸硫醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷和硫代苯甲酸等等。

光聚合反应通过紫外线照射进行，有利的是苯偶姻烷基醚和苄基二甲基缩酮等等。优选应用的物质还可以是酰基氧化磷光聚合反应引发剂，包括例如：  
 10 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化磷、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化磷、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化磷、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化磷、苯甲酰基二-(2,6-二甲苯基)磷酸酯和 2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化磷等等。这些酰基氧化磷光聚合反应引发剂可以单独应用，也可以与还原剂结合应用，所述还原剂例如各种胺类、醛类、硫醇和亚磺酸盐等等。一种或多种这些光聚合反  
 15 应引发剂在此可以单独应用或者组合应用。在本发明的托牙底垫中，光聚合反应引发剂的含量通常为托牙底垫总重量(100 重量%)的 0.001-15 重量%，但优选 0.1-10 重量%。

当应用光化学反应引发剂时，本发明托牙底垫可能是两种不同的市售包装形式。一种包装是由粉末包装和液体包装组成的双包装产品，另一种包装是单  
 20 包装糊状物产品。在前一种双包装产品中，粉末包装和液体包装在使用前混合得到糊状物，将此得到的糊状物应用于口腔，在那里聚合和固化。为此，所述光聚合作用引发剂可以加入到该粉末包装和液体包装的任何一个包装中，或者同时加入到这两个包装中。另一方面，对于单包装糊状物产品，把光聚合引发剂加入到该单包装糊状物中。

25 本发明所用的热聚合反应引发剂可以含有有机过氧化物例如二酰基过氧化物、过氧化酯、二烷基过氧化物、过氧化缩酮、酮过氧化物、和氢过氧化物等。具体地说，所述二酰基过氧化物包括例如：过氧化苯甲酰、过氧化-2,4-二氯苯甲酰和过氧化间甲苯甲酰等。

该过氧化酯包括例如：苯甲酸过氧化叔丁酯、间苯二甲酸过氧化双叔丁酯、  
 30 2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰基)己烷、2-乙基己酸过氧化叔丁酯和过氧化叔

丁基异丙基碳酸酯等。

所述二烷基过氧化物包括例如：过氧化二枯基、过氧化二叔丁基和过氧化月桂酰等等。

过氧缩酮包括例如：1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷等。

5 酮过氧化物包括例如甲基乙基酮过氧化物等。

氢过氧化物包括例如叔丁基氢过氧化物等。一种或多种这些热聚合反应引发剂可以单独应用或组合应用。在本发明的托牙底垫中，氧化剂的含量通常为托牙底垫总重(100 重量%)的 0.01-15 重量%、但优选 0.1-10 重量%。

10 当应用这些热聚合反应引发剂时，本发明托牙底垫可能是两种不同的市售包装形式。一种包装是由粉末包装和液体包装组成的双包装产品，另一种包装是单包装糊状物产品。在前一种双包装产品中，粉末包装和液体包装在使用前混合得到糊状物，将此得到的糊状物应用于口腔，在那里聚合和固化。为此，所述热聚合作用引发剂可以加入到该粉末包装和液体包装的任何一个包装中，或者同时加入到这两个包装中。另一方面，对于单包装糊状物产品，把热聚合  
15 引发剂加入到该单包装糊状物中。

此处所用的化学聚合反应引发剂，优选的是氧化还原聚合反应引发剂，例如有机过氧化物/胺、有机过氧化物/胺/亚磺酸(或其盐)的组合等。当这些氧化还原聚合反应引发剂存在于本发明的托牙底垫中时，该托牙底垫必须分为两部分，它们分开包装或包裹，并独立地含有用于还原氧化聚合反应引发剂的氧化  
20 剂或者还原剂。

对于还原氧化聚合反应引发剂的氧化剂来说，其应用可与上面记载的热聚合反应引发剂的应用相同。一种或多种这些氧化剂可以单独应用或组合应用。本发明托牙底垫中，氧化剂的含量通常为托牙底垫总重(100 重量%)的 0.01-15 重量%、但优选 0.1-10 重量%。

25 对于还原剂，通常可以应用的物质是叔胺类，包括例如：N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二甲基-间甲苯胺、N,N-二乙基对甲苯胺、N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺、N,N-二甲基-3,4-二甲苯胺、N,N-二甲基 4-乙基苯胺、N,N-二甲基-4-异丙基苯胺、N,N-二甲基-4-叔丁基苯胺、N,N-二甲基-3,5-二叔丁基苯胺、N,N-二(2-羟乙基)对甲苯胺、N,N-二(2-羟乙基)-3,5-二甲苯胺、N,N-二(2-羟  
30 乙基)-3,4-二甲基苯胺、N,N-二(2-羟乙基)-4-乙基苯胺、N,N-二(2-羟乙基)-4-异



合反应引发剂，该引发剂含有过氧化物和还原剂的组合物。这种用于化学聚合反应的粉末/液体双包装产品类型的托牙底垫具有的优点是：易于操作，牙科应用良好。具体地说，特别优选的是这样的双包装产品，其中丙烯酸类树脂粉末包中含有过氧化物，在包括特别的氟代(甲基)丙烯酸酯和多官能团(甲基)丙烯酸酯的单体液体包中，含有叔胺。在牙科应用中，混合这两个包装从而聚合和固化得到的混合物。

在这种化学聚合反应的粉末/液体双包装产品的托牙底垫中，聚合反应催化剂更优选有机过氧化物和叔胺的组合。关于有机过氧化物，例如优选的是过氧化苯甲酰。关于叔胺，例如，优选的是芳香族叔胺，更优选的是 N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺，N,N-二(2-羟乙基)苯胺和 N,N-二(2-羟乙基)对甲苯胺等。

优选地，丙烯酸类树脂粉末是球形颗粒，粒子大小是 10-100 $\mu\text{m}$ 。这样应用是优选地，因为粉末容易操作，并且通过混合粉末和单体液体制备的糊状物能够非常良好地印上口腔粘膜的表面轮廓。

关于丙烯酸酯粉末，特别优选的是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯或(甲基)丙烯酸丁酯聚合物。可以通过悬浮聚合等方法得到这样球形颗粒的丙烯酸类树脂粉末。

关于含有这种丙烯酸类树脂粉末和过氧化物的粉末组份，优选地是向其中加入粒子大小为 0.001-0.1 微米、比表面积为 20-500 $\text{m}^2/\text{g}$  的无机氧化物精细颗粒粉末，这样能够显著地提高得到的粉末组份的流动性。额外含有这样无机氧化物粉末的粉末组份在牙科治疗中易于操作。具体地说，牙科医师用它进行牙科治疗时，可用计量杯或计量匙来计量该粉末组份。在此步骤中，如果粉末组份流动性差，或者如果其粘附于计量容器壁上，牙科医师对其进行计量时是非常有难度的。单独丙烯酸类树脂粉末的流动性经常是较差的。我们作为本发明的发明人发现：把少量这样的无机氧化物微粉颗粒加入到丙烯酸类树脂粉末中时能够显著地提高所得粉末混合物的流动性。

能够用于此目的的无机氧化物微粉颗粒可以是二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或氧化锆等。在这些物质中，特别优选的是具有高分散能力的二氧化硅，例如典型地 Aerosil(商品名)。在丙烯酸类树脂粉末中，加入无机氧化物微粉的量通常为丙烯酸类树脂粉末的 0.01-5 重量%，优选 0.05-1 重量%。

在牙科治疗中，提到了一个应用双包装托牙底垫的例子。考虑到组合物的固化时间，含有过氧化物的丙烯酸类树脂粉末组份和含有叔胺的单体液体组份分开计量，再混在一起。当丙烯酸类树脂粉末在液体组份中有一定程度的溶解得到柔软的稠糊状物后，把该得到的糊状物堆积在口腔粘膜相对的需要底垫的托牙表面上。由于糊状物被这样堆积在托牙表面上，该托牙再置于患者的口腔中，在这种状况下，让患者的上下部牙齿咬合，并这样维持几分钟到十分钟，因而使该糊状物聚合和固化成为咬合的上下部牙齿之间的托牙底垫。为了增强本发明底垫和需底垫托牙面对口腔粘膜的表面之间的粘附性，可以预先将粘附底漆 (adhesive primer) 涂敷于托牙的表面。当托牙表面的底垫固化后，把托牙从患者的口腔中取出。修剪底垫以除去托牙面对口腔粘膜表面的突出边缘，并对底垫进行任选地磨光。通过这种方式，应用本发明底垫进行的托牙底垫术完成。

#### 实施例

本发明通过下面的实施例得到了更加详细说明，但这些实施例不限制本发明的范围。在下面的实施例和比较实施例中，缩写词的意义如下：

- 15 6FMA: 甲基丙烯酸-1H,1H,3H-六氟丁酯
- 5F/4H-BMA: 甲基丙烯酸-1H,1H,2H,2H-五氟丁酯
- 8FMA: 甲基丙烯酸 1H,1H,5H-八氟戊酯
- 10FMA: 甲基丙烯酸-1H,1H,6H-十氟己酯
- 12FMA: 甲基丙烯酸-1H,1H,7H-十二氟庚酯
- 20 16FMA: 甲基丙烯酸-1H,1H,9H-十六氟壬酯
- 5FMA: 甲基丙烯酸-2,2,3,3,3-五氟丙酯
- 19FMA: 甲基丙烯酸-1H,1H,2H,2H-十九氟十一烷基酯
- 7F/12H-NMA: 甲基丙烯酸-7,7,8,8,8-五氟壬酯
- $\alpha$ -FMA: 丙烯酸 $\alpha$ -氟代甲基酯
- 25 BMA: 甲基丙烯酸丁酯
- NMA: 甲基丙烯酸壬酯
- EHMA: 甲基丙烯酸-2-乙基己酯
- PMMA: 聚甲基丙烯酸甲酯
- PEMA: 聚甲基丙烯酸乙酯
- 30 PBMA: 聚甲基丙烯酸丁酯

1,6-HD: 二甲基丙烯酸-1,6-己二醇酯

1,10-DD: 二甲基丙烯酸-1,10-癸二醇酯

3G: 二甲基丙烯酸三甘醇酯

TMDPO: 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化磷

5 BPO: 过氧化苯甲酰

DMPT: N,N-二甲基对甲苯胺

DEPT: N,N-二羟乙基对甲苯胺

根据下列测试方法, 对实施例和比较实施例中制得的这些样品进行测试。

(1) 用可食用染料对聚合并固化产品的着色测试:

- 10 按照参考文献记载的方法对样品进行测试(Takamata 等, the Journal of Nippon Prosthodontics Society, 第 35 卷第 3 期, pp.542-555(1991))。简言之, 把糊状组合物填充到圆盘模具(该模具能够形成厚度为 1mm 直径为 2cm 的圆盘片)中, 在那里让其固化。在 37°C 下, 该固化盘片在 0.05wt % 姜黄水溶液中浸泡 7 天。在浸泡前和浸泡后, 用比色计(Nippon Denshoku 制造)测量盘片颜色的变化。颜色变化用  $\Delta E^*$  表示。这样在浸泡姜黄水溶液之前或之后, 测定的圆盘色度按照 JIS-z-8729 规定的  $L^*a^*b^*$  彩色图表中的色度坐标作图, 其中图中两点之间的距离表示  $\Delta E^*$ 。具体地说, 颜色变化  $\Delta E^*$ , 用下列公式表示:

$$\Delta E^* = \{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2\}^{1/2}$$

- 15 其中  $(L_1^*, a_1^*, b_1^*)$  表示未浸泡圆盘的色度坐标,  $(L_2^*, a_2^*, b_2^*)$  表示浸泡圆盘的色度坐标。为了测定其数据, 把圆盘置于标准中性片前面进行色度测定。较大的  $\Delta E^*$  值表示测定的样品着色程度较高。

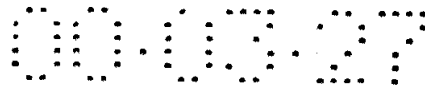
(2) 对聚合并固化产品进行气味吸收测试:

- 25 把糊状组合物填充到圆盘模具(该模具能够形成厚度为 1mm 直径为 2cm 的圆盘片)中, 在那里让其固化。37°C 的温度下, 固化的圆盘在 0.5wt% 甲硫醇水溶液中浸泡 24 小时。用水洗涤, 干燥。在第 1 小时, 测定圆盘释放的甲硫醇的量。为了测定该量, 把圆盘置于实验室玻璃管(100ml)中, 在 25°C 下维持 1 小时, 用甲硫醇气体检测管(抽吸能力: 100ml)测定上面玻璃管中甲硫醇的浓度。从颜色变化的检测管的长度, 得到圆盘释放的甲硫醇的量。

(3) 对聚合并固化产品进行水吸收和溶解性的测定:

- 30 按照 ISO1567 记载的方法, 测定样品。简言之, 把糊状组合物填充到圆盘





模具(该模具能够形成厚度为 1mm 直径为 2cm 的圆盘片)中,在那里让其固化。把固化的圆盘置于含干燥硅胶的干燥器中,让其在  $37\pm 1^{\circ}\text{C}$  下干燥 23 小时,再在  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$  下干燥 1 小时,然后称重干燥圆盘。重复上面步骤直至测定的圆盘重量不再变化(圆盘重量,  $W_1$ )。当圆盘恒重后,将其置于  $37\pm 1^{\circ}\text{C}$  的水中浸泡 7 天,然后再称重(圆盘重量,  $W_2$ )。然后,让圆盘在  $37\pm 1^{\circ}\text{C}$  下干燥 23 小时,再在  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$  干燥 1 小时,称重,重复上述步骤直至秤得圆盘的重量至恒重(圆盘重量,  $W_3$ )。

$$\text{水吸收}(\mu\text{g}/\text{mm}^3)=(W_2-W_3)/V$$

$$\text{水中溶解性}(\mu\text{g}/\text{mm}^3)=(W_1-W_3)/V$$

10 其中,  $V$  表示圆盘的体积( $\text{mm}^3$ )。

(4) 对聚合并固化产品进行断裂韧性测试:

按照参考文献记载的方法对样品进行测定(Matsumoto 等,牙科材料和应用(Dental Materials and Appliances)第 7 卷第 5 期,第 756-768 页(1988))。简言之,把糊状组合物充填到能形成柱状物的大小为  $2.5\times 5\times 30\text{mm}$  的模具中,模具的中心含有 2.5mm 缺口,用玻璃片覆盖糊状物,让其在模中固化。对固化后的柱状物测试其断裂韧性。为了进行测定,首先用#1500 的防水砂纸擦光该柱状样品,然后在  $37^{\circ}\text{C}$  的水中储存 24 小时,置于 Instron 万能试验机(Instron universal tester)中。在此条件下,室温下测定样品,直角压出速度为  $1\text{mm}/\text{min}$ ,两支柱(supports)之间距离为 20mm。样品碎裂的点表示样品的断裂韧性。

20 固化组合物的条件:

根据其中的催化剂配方,该底垫组合物以不同的聚合方式聚合。不同聚合方式的聚合条件如下:

化学聚合反应:在  $37^{\circ}\text{C}$  的水中进行 10 分钟。

光聚合反应:灯光下照射进行牙齿建造(Morita's  $\alpha$ -灯),5 分钟。

25 热聚合反应:在  $100^{\circ}\text{C}$  的水中进行约 1 小时。

实施例 1 (用于化学聚合反应的粉末/液体双包装组合物):

含有 60g PMMA(分子量,200,000;平均粒子大小为  $20\mu\text{m}$ ;溶液粘度为 305cps)、2g BPO 和 0.03g 微粉二氧化硅(Nippon Aerosil 商品名, Aerosil 130;比表面积  $130\text{m}^2/\text{g}$ ;粒子大小为 0.016 微米)的粉末组份和含有 30g 6FMA、10g 1,10-DD 和 2g DMPT 的液体组份混合,然后经化学聚合反应聚合得到固化的

产品。将该固化的产品进行着色测试、吸收有味物质测试、水吸收和溶解测试以及断裂韧性测试。得到的数据列于表 1。聚合物的溶液粘度在此是指 5wt% 聚合物溶液在 25℃时的粘度，所述的聚合物溶液制备过程是：聚合物溶解在氟代单体(本发明组合物中的氟代单体)使聚合物的重量浓度为 5%。因此，在下列实施例中，当用于聚合物溶解在其中得到聚合物溶液的氟代单体发生变化时，聚合物完全一样时的溶液粘度也会发生变化。

实施例 2-6:

按照实施例 1 相同的方式制备样品，其不同之处在于：用 8FMA(溶液粘度 315cps)、10FMA(溶液粘度 326cps)、12FMA(溶液粘度 370cps)、16FMA(溶液粘度 410cps)或 5F/4H-BMA(溶液粘度 300cps)替换 6FMA，按照相同的方式进行测试。得到的数据列于表 1。

比较实施例 1-6:

按照实施例 1 相同的方式制备样品，其不同之处在于：用 5FMA、19FMA、BMA、7F/12H-NMA、NMA 或 $\alpha$ -FMA 替换 6FMA，按照相同的方式进行测试。得到的数据列于表 I。5FMA 是含氟单体，但  $R^2+R_f$  侧链含有 3 个碳原子。19FMA 是与实施例 1 中相似的氟代甲基丙烯酸酯单体，但  $R^2+R_f$  侧链含有 11 个碳原子。在 7F/12H-NMA 中， $R^2+R_f$  侧链含有 9 个碳原子，但在组成  $R^2+R_f$  的碳原子中，这些碳原子连有的氟原子同这些碳原子连有的其它原子的比例较小。BMA 和 NMA 均为不含氟原子的甲基丙烯酸酯单体。 $\alpha$ -FMA 的分子中含有一个氟原子，但其侧链为甲基。因此， $\alpha$ -FMA 不同于本发明定义的式(I)的氟代(甲基)丙烯酸酯。

实施例 7:

含有 60g PMMA(分子量 200,000; 平均粒子大小 20 $\mu$ m)和 2g BPO 的粉末组份和含有 30g 16FMA、10g 3G 和 2g DMPT 的液体组份混合，经化学聚合反应聚合后得到固化的产品(聚合物溶液为 390cps)。

比较实施例 7:

含 60g PMMA(分子量 200,000; 平均粒子大小 20 $\mu$ m; 溶液粘度 290cps)和 2g BPO 的粉末组份和含有 30g 5FMA、10g 3G 和 2g DMPT 的液体组份混合，然后经化学聚合反应聚合，得到固化产品。在该组合物中，液体组份中的氟代(甲基)丙烯酸酯是 5FMA，其中  $R^2+R_f$  侧链含有 3 个碳原子。

比较实施例 8:

含有 60g PMMA(分子量 200,000; 平均粒子大小 20 $\mu$ m; 溶液粘度 420cps)和 2g BPO 的粉末组份和含有 30g 19FMA、10g 3G 和 2g DMPT 的液体组份混合, 经化学聚合反应聚合后得到固化产品。在该组合物中, 液体组份中的氟代(甲基)丙烯酸酯为 19FMA, 其中 R<sup>2</sup>+R<sub>f</sub> 侧链含有 11 个碳原子。

比较实施例 9:

含 60g PMMA(分子量 200,000; 平均粒子大小 20 $\mu$ m; 溶液粘度 350cps)和 2g BPO 的粉末组份和含有 30g EHMA、10g 3G 和 2g DMPT 的液体组份混合, 经化学聚合反应聚合后得到固化的产品。该组合物的液体组份中不含有氟代(甲基)丙烯酸酯。

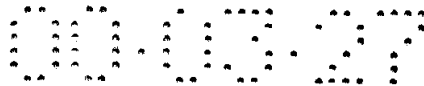


表 1

	氟代甲基丙烯酸酯	溶液粘度 (cps)	多功能团甲基丙烯酸酯	着色 (用姜黄) $\Delta E^*$	甲硫醇浓度 (ppm)	水吸收 $\mu\text{ g/mm}^3$	溶解度 $\mu\text{ g/mm}^3$	断裂韧性 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
实施例 1	6FMA	305	1,10-DD	9.8	14	3.0	1.0	1.09
实施例 2	8FMA	315	1,10-DD	8.3	14	2.9	0.6	1.15
实施例 3	10FMA	326	1,10-DD	7.0	11	1.8	0.2	1.18
实施例 4	12FMA	370	1,10-DD	6.8	10	1.9	0.5	1.01
实施例 5	16FMA	410	1,10-DD	5.6	13	3.2	0.4	0.92
实施例 6	5E/4H-BMA	300	1,10-DD	15.3	16	4.2	1.1	1.08
比较实施例 1	5FMA	290	1,10-DD	16.2	20	7.7	1.5	0.91
比较实施例 2	19FMA	420	1,10-DD	6.8	18	5.0	1.0	0.60
比较实施例 3	7F/12H -NMA	380	1,10-DD	28.1	24	4.2	0.9	0.98
比较实施例 4	BMA	267	1,10-DD	43.7	23	5.9	1.5	1.01
比较实施例 5	NMA	377	1,10-DD	46.2	28	6.2	1.3	0.92
比较实施例 6	$\alpha$ -FMA	120	1,10-DD	38.0	26	3.2	0.9	0.76
实施例 7	16FMA	390	3G	12.9	18	4.1	0.9	0.91
比较实施例 7	5FMA	290	3G	20.4	20	7.9	2.1	0.69
比较实施例 8	19FMA	420	3G	13.8	19	4.1	0.9	0.61
比较实施例 9	无 (EHMA)	350	3G	42.9	26	10.4	3.9	1.08

比较实施例 10:

含 60g PMMA(分子量 200,000; 平均粒子大小 20 $\mu$ m; 溶液粘度 390cps)和 2g BPO 的粉末组份和含有 40g 16FMA 和 2g DMPT 的液体组份混合, 经化学聚合反应聚合后得到固化的产品。按照上面相同的方式评价产品, 其数据列于表 2。

该组合物的液体组份中只含有氟代(甲基)丙烯酸酯, 但不含有多官能团(甲基)丙烯酸酯。

实施例 8-14, 比较实施例 11-12:

此处应用与比较实施例 10 中相同的粉末组份。粉末组份同液体组份混合, 其中单体是作为多官能团甲基丙烯酸酯的 1,10-DD 和作为氟代甲基丙烯酸酯的 6FMA, 它们的比例如表 2 所示。各个组合物按照上面相同的方式固化得到固化产品, 并且按照相同方式对这些组合物进行评价。得到的数据列于表 2。

表 2

	氟代甲基丙烯酸酯	氟代甲基丙烯酸酯的含量(g)	多功能团甲基丙烯酸酯的含量	丙烯酸类树脂含量(g)	着色 (用姜黄) $\Delta E^*$	甲硫醇浓度 (ppm)	水吸收 $\mu g/mm^3$	溶解度 $\mu g/mm^3$	断裂韧性 $MPa \cdot m^{1/2}$
比较实施例 10	16FMA	40	0	60(PMMA)	14.5	22	8.9	2.7	0.89
比较实施例 11	6FMA	40	0	60(PMMA)	19.6	24	9.0	2.6	0.71
实施例 8	6FMA	39.9	0.1	60(PMMA)	12.1	18	5.3	1.3	1.03
实施例 9	6FMA	35	5	60(PMMA)	8.5	12	3.9	0.8	1.10
实施例 10	6FMA	30	10	60(PMMA)	7.6	14	3.1	0.8	1.08
实施例 11	6FMA	25	15	60(PMMA)	10.2	16	4.1	0.4	1.26
实施例 12	6FMA	20	20	60(PMMA)	16.6	16	3.5	1.0	1.17
实施例 13	6FMA	20	30	50(PMMA)	35.7	18	3.8	0.7	1.20
实施例 14	6FMA	10	30	60(PMMA)	21.5	17	4.0	0.9	1.13
比较实施例 12	6FMA	0	40	60(PMMA)	41.5	15	3.2	0.3	1.23



比 50/50; 溶液粘度 284cps)、25g 6FMA、10g 1,6-HD、2g BPO 和 1gTMDPO 的糊状物 A 和含有 65g PMMA/PEMA 共聚物(分子量 700,000; 平均粒子大小 60 $\mu$ m; 共聚比 50/50; 溶液粘度 284cps)、25g 6FMA、10g 1,6-HD 和 2g DMPT 的糊状物 B 混合, 经光聚合反应聚合后得到固化的产品。

5 实施例 22(用于光聚合反应的单包装糊状物):

含有 65g PMMA/PEMA 共聚物(分子量 400,000; 平均粒子大小 30 $\mu$ m; 共聚比 75/25; 溶液粘度 195cps)、30g 6FMA、5g 1,6-HD 和 1g TMDPO 的糊状物经光聚合反应聚合后得到固化的产品。

比较实施例 13 (化学聚合反应的粉末/液体双包装组合物)

- 10 此处所用的是市售粉末/液体双包装托牙底垫—TOKUSO RERASE(来自 Tokuyama), 由 65g 粉末组份和 35g 液体组份组成。这两种成分混合在一起, 经化学聚合反应聚合后得到固化的产品。按照上面相同的方式测试产品, 其数据列于表 3。

比较实施例 14(化学聚合反应的粉末/液体双包装组合物)

- 15 此处所用的是市售粉末/液体双包装托牙底垫—MILD REBARON(来自 GC), 由 65g 粉末组份和 35g 液体组份组成。这两种成分混合在一起, 经化学聚合反应聚合后得到固化的产品。



表 3

	氟代甲基丙烯酸酯	丙烯酸类树脂	多功能团甲基丙烯酸酯	着色 (用姜黄) $\Delta E^*$	甲硫醇浓度 (ppm)	水吸收 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	溶解度 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	断裂韧性 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	备注
实施例 15	6FMA	PEMA	3G	8.0	14	3.9	0.9	0.96	
实施例 16	8FMA	PEMA	3G	6.4	14	4.2	0.8	0.94	
实施例 17	6FMA	PMMA/PEMA	1,10-DD	5.9	10	1.8	0.2	1.28	
实施例 18	6FMA	PMMA/PEMA	1,10-DD	6.2	11	2.1	0.3	1.24	
实施例 19	6FMA	PMMA/PEMA	1,6-HD	7.2	12	1.7	0.4	1.34	
实施例 20	6FMA	PMMA/PEMA	1,6-HD	7.5	10	2.0	0.5	1.21	
实施例 21	6FMA	PMMA/PEMA	1,6-HD	6.9	12	1.4	0.6	1.39	
实施例 22	6FMA	PMMA/PBMA	1,6-HD	6.4	11	2.1	0.8	1.31	
比较实施例 13	-	-	-	35.7	28	12.9	2.6	1.19	TOKUSO REBASE
比较实施例 14	-	-	-	40.1	26	10.8	3.4	0.84	MILD REBARON

实施例 23:

含 60g PMMA(分子量 200,000; 平均粒子大小 20 $\mu$ m)、0.6g BPO 和 0.02g 胶体二氧化硅粉末(来自 Nippon Aerosil 的 Aerosil 380 (商品名))的粉末组份和含有 35g 6FMA、5g 1,10-DD 和 0.15g DEPT 的液体组份混合, 得到的糊状物进行口腔粘膜刺激试验。

精确地, 按照国际标准 ISO10993-10 记载的方法, 用仓鼠进行牙科材料的口腔粘膜刺激试验。作为空白对照, 把含 0.4ml 生理盐水溶液的 1 $\times$ 1cm 棉条插入同一只仓鼠的口腔内一侧。把另一个含 0.4ml 这里制备的组合物糊状物的 1 $\times$ 1cm 棉条插入同一仓鼠口腔的另一侧, 在此条件下, 使这两块棉条同仓鼠的口腔粘膜保持接触 10 分钟。每过 1 小时, 用新棉条替换仓鼠口中的棉条, 该试验总共重复 4 次。该试验之后, 目测在涂敷棉条的位置的红点, 从其结果判断测试样品呈阳性或阴性。测试每种类型样品时应用 5 只仓鼠。如果被应用的样品所刺激, 可以从测试的仓鼠口腔粘膜中看到红点。在测试中, 如果样品在测试仓鼠的口腔粘膜中出现红点, 则判断为阳性。得到的数据列于表 4。

15 实施例 24-28, 比较实施例 15-17:

按照实施例 23 同样的方式, 制备了含有表 4 所示的任何甲基丙烯酸酯单体(但不包括 6FMA)的液体组份。各种液体组份和实施例 23 中所示的同样粉末组份混合得到糊状物, 按照上面的方法, 对该糊状物进行同样的口腔粘膜刺激试验。

20 对比实施例 18:

按照实施例 23 同样的方式, 制备了含有丙烯酸 $\alpha$ -氟代甲基酯( $\alpha$ -FMA)但不包括 6FMA 的液体组份。其和实施例 23 中的同一粉末组份混合得到糊状物, 按照上面方法, 该糊状物进行相同的口腔粘膜刺激试验。得到的数据如表 4 所示。所制液体组份中的氟代单体与本发明应用所定义的氟代单体不同。

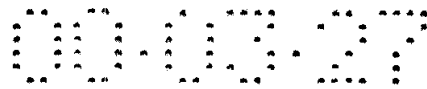


表4

	氟代甲基丙烯酸酯	阴性	阳性
实施例 23	6FMA	5	0
实施例 24	5F/4H-BMA	4	1
比较实施例 15	BMA	0	5
实施例 25	8FMA	5	0
实施例 26	10FMA	5	0
实施例 27	12FMA	5	0
实施例 28	16FMA	5	0
比较实施例 16	7F/12H-NMA	2	3
比较实施例 17	NMA	1	4
比较实施例 18	$\alpha$ -FMA	0	5

表中的数字表示所测试仓鼠的数目。

#### 实施例 29:

- 5 100g PEMA 粉末(来自 Negami Kogyo; 分子量 250,000; 平均粒子大小, 60 $\mu$ m; 溶液粘度, 680cps)、1g BPO 和 0.05g 微粉硅胶(Aerosil 130,比表面积 130m<sup>2</sup>/g;粒子大小 0.016 $\mu$ m)在球磨机中均匀地混合制备粉末组份。该粉末组份具有良好的流动性, 在聚乙烯容器中震摇时, 其并不粘附于容器壁上。另一方面, 分别称量 86g 10FMA、14g 1,10-DD 和 0.24g DEPT, 再均匀溶解制备液体
- 10 组份。将它们分别包装形成用于化学聚合反应的粉末/液体双包装底垫。

另一方面, 对于不能很好适应口腔的 PMMA 托牙, 用金刚沙尖磨光其需底垫的表面以除去最上层区域, 把粘附底漆涂敷于托牙磨光的区域。此处所用的粘附底漆是粘附市售托牙底垫 TOKUSO REBASE(来自 Tokuyama)的粘附底漆, 其含有作为必要成分的二氯甲烷。将上面制备的 2.4g 粉末组份和上面制

15 备的 2.0mg 液体组份分开计量, 然后混合。得到的软糊状物立即堆积在粘附底漆包覆的托牙表面, 把该托牙置于患者的口腔。立即使患者的上下牙齿在此状态下咬合, 并这样维持一段时间。这是为了在底垫表面印上口腔粘膜的表面轮廓。

在该状况下, 使患者的上下部牙齿维持咬合 5 分钟, 底垫进行聚合和固化。

然后，从患者的口腔中取出带固化底垫的托牙，对底垫进行修整以除去其突起。为了减少非聚合层仍然留在固化底垫的表面，把带固化底垫的托牙浸泡在热水(约 50°C)中 5 分钟，其中热水中含有亚硫酸钠。精确校正托牙修整部分的轮廓，擦光底垫的表面。以这种方式，应用本发明的底垫组合物很好地对托牙进行了

5 底垫，经这样底垫的托牙能够很好地适合患者的口腔。

把底垫托牙在患者口腔中保存 3 星期，再取出。用肉眼检测底垫，其基本上不脱色或着色。有少量血小板粘附至底垫表面部分表面，但容易用水经超声洗涤除去。该底垫没有气味。

比较实施例 19:

10 此处制备具有与实施例 29 中相同组合物的粉末/液体双包装底垫。在此处，应用了 EHMA 而不是 10FMA。按照实施例 29 相同的方式，用此处制备的底垫组合物对托牙进行底垫。把该底垫的托牙在患者口腔中保存 3 星期，然后取出。肉眼检测底垫，其明显变黄或变褐。另外，托牙有恶臭。

15 以上是根据优选实施方案进行了详细的描述，本发明的托牙底垫含有氟代(甲基)丙烯酸酯，该氟代(甲基)丙烯酸酯具有特定的侧链结构和特定量的多官能团(甲基)丙烯酸酯，该托牙底垫不具有常规托牙底垫所带来的严重问题，即容易脱色和着色，并容易吸收有味物质和水。具体地说，本发明的托牙底垫具有良好的抗污染和抗着色性能，其固化产品坚韧，而且，本发明的底垫组合物几乎不刺激口腔粘膜。

20 已经根据特定的实施方案详细地描述了本发明，显然对于本领域技术人员来说，在不偏离本发明的精神和范围的前提下，可以进行各种变化和改动。