〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1079892A

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 93102145.6

〔51〕Int.Cl⁵

A61K 6/087

〔43〕公开日 1993年12月29日

〔22〕申请日 93.2.26

〔30〕优先权

〔32〕92.2.27 〔33〕US 〔31〕07/843,420

〔71〕申请人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达州

〔72〕发明人 S·B·迈特

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 黄革生

说明书页数: 35 附图页数:

〔54〕发明名称 由β-二羰基聚合物制得的粘固剂

〔57〕摘要

本发明提供含β-二羰基的新型高聚物和粘固剂。本发明在作为修复牙齿的填料、将充填物和齿冠粘固剂应有的位置、作为龋洞中的基底或衬里和用作粘结剂或密封剂等方面是特别有用的。本发明提供不易吸水和不溶于水的高聚物粘固剂体系。

<04>

权　利　要　求　书

1。一种形成粘固剂的体系，该体系包含（a）一种含有一个或一个以上β－二羰基侧基并能在水和活性粉存在的情况下进行凝固反应的聚合物，和（b）一种活性粉。

2。一种如权利要求1所述的粘固剂体系，其中所述的聚合物还含有一个或一个以上能便该聚合物交联的可聚合基。

3。一种如权利要求1所述的粘固剂体系，其中所述的一个或一个以上的β－二羰基系选自β－酮酯基、β－二酯基和β－二酮基。

4。一种权利要求1所述的粘固剂体系，其中所述的聚合物还包含一个离子基，该离子基在水和活性粉存在的情况下也能进行凝固反应。

5。一种如权利要求1所述的粘固剂体系，该体系还含（c）一种能在水和活性粉存在的情况下进行凝固反应的聚链烯酸。

6。一种如权利要求1所述的粘固剂体系，该体系还包含水，其存在形式不会便该体系过早开始凝固。

7。一种如权利要求6所述的粘固剂体系，其中所述的聚合物和所述的活性粉各以粘糊形式存在以进行相互混合。

8。一种如权利要求2所述的粘固剂体系，该体系还包含能引发交联反应的聚合引发剂，其中所述的聚合引发剂是一种可见光诱导的聚合引发剂。

9。一种如权利要求1所述的粘固剂体系，该体系还包含一

种能与所述的聚合物一起形成均匀水溶液的能共聚的共溶剂。

10。一种如权利要求1所述的粘固剂体系，该体系还包含一种质子酸。

11。一种用式B（X）m（Y）n（Z）p代表的聚合物，式中B代表有机主链，X各代表能在水存在的情况下进行凝固反应的β－二羰基；Y各代表能进行自由基或阳离子交联反应的可交联基；Z各代表能在水存在的情况下进行凝固反应的离子基，m是平均值为1或大于1之数，n是平均值为0或大于0之数，p是平均值为零或大于零之数。

12。一种如权利要求11所述的聚合物，其中m是平均值约在5与500之间的数，n是平均值在1与500之间的数，p是平均值在0与1000之间的数。

13。一种如权利要求11所述的聚合物，其中m是平均值约在10与100之间的数，n是平均值在10与100之间的数，p是平均值在50与400之间的数。

14。一种如权利要求11所述的聚合物，其中m是平均值约在20与40之间的数，n是平均值在20与40之间的数，p是平均值在100与200之间的数。

15。一种如权利要求11所述的聚合物，其中所述的一个或一个以上的β－二羰基系选自β－酮酯基、β－二酯基和β－二酮基。

16。一种如权利要求11所述的聚合物，其中所述的离子基系选自羧基、硼基、膦基和磺基。

17。一种如权利要求11所述的聚合物，其中所述的交联基

系选自环氧、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、链烯烃、丙烯酰胺和乙烯醚。

18 一种用于与硬组织粘合或涂覆硬组织的方法，该方法包括以下步骤：

（a）在所述的硬组织上涂敷一种粘固剂，该粘固剂包含：

（i）一种含有一个或一个以上β－二羰基侧基并能在水和活性粉存在的情况下进行凝固反应的聚合物，和

（ii）一种活性粉，和

（b）使所述的粘固剂硬化。

19。一种如权利要求18所述的方法，其中所述的聚合物还含有一种或一种以上能使该聚合物交联的可聚合基。

20。一种如权利要求18所述的方法，其中所述的聚合物还含有一个也能在水和活性粉存在的情况下进行凝固反应的离子基。

21。一种如权利要求18所述的方法，其中所述的粘固剂还含有一种能在水和活性粉存在的情况下进行凝固反应的聚链烯酸。

22。一种如权利要求18所述的方法，其中所述的粘固剂还含有水，其存在的形式不会使该体系过早开始凝固。

23。一种如权利要求19所述的方法，其中所述的粘固剂还含有能引发交联反应的聚合引发剂。

24。一种如权利要求18所述的方法，其中所述的粘固剂还含有一种能与所述的聚合物形成均匀水溶液的共溶剂。

说　　明　　书

由β－二羰基聚合物制得的粘固剂

本发明涉及离聚物、这类离聚物的使用方法以及由这类离聚物制造的牙科用粘固剂。

通称为牙科用离聚物粘固剂的材料已在牙科学中获得多种应用，包括用作修复牙齿的填料，用于将充填物和齿冠粘固到应有的位置，作为龋洞中的基底或衬里，并用作粘结剂或密封剂。离聚物粘固剂是通过离聚物与活性玻璃的反应而生成的，该反应一般在水中进行。

传统的离聚物是两种或两种以上单体的共聚物。例如，常用衣康酸与丙烯酸进行共聚以生成这种离聚物。该聚合物是通过这两种单体进行自由基引发聚合反应而生成的。其所以称为离聚物是由于其固有的酸性是由许多酸侧基产生的。

在制得聚合物之后，往往将聚合物溶于水中，以便以后与活性玻璃混合。用于离聚物粘固剂的活性玻璃常常是一种可浸出离子的玻璃，例如铝硅酸钙玻璃或最近的硼酸盐玻璃。有关这方面的一般论述可参阅 Prosser etal . Polyelcholyte Cements . Wilson and Prosser . eds , Developments in Ionic Polymers — *1* , Chapten 5 , Applied Science Publishers (London and New Yovk , *1983*)。玻璃要磨成细粉以便于与离聚物溶液混合。

在凝固反应中玻璃粉起到像碱那样的作用，与酸性聚电解质（即

离聚物）进行反应，释放出金属离子以生成作为粘合基体的金属聚盐。水用作反应介质，并使离子在基本上是离子反应的过程中得以迁移。因此凝固反应可以称作一化学固化系统。在水存在的情况下，只要离聚物与玻璃粉一混合，反应就能自动进行。在几分钟之内粘固剂凝固成类凝胶状态并迅速硬化而具有强度。可参阅例如Prosser etal J。Chem。Tech。Biotechnol。29，69-87(1(1979)。

螯合剂（例如酒石酸）可用于改变凝固速率，例如延长粘固剂的工作时间。例如可参阅美国专利4，089，830、4，209，434、4，317，681、4，374，936和4，758，612。较长的工作时间使牙科医生有更多的时间来将粘固剂混合，并将粘固剂涂到牙齿上。遗憾的是，如果用通常的方法来延长工作时间，一般也会使凝固时间延长。凝固时间延长就会使牙科医生的工作效率降低，并使病人花在牙科椅上的时间增加。据说酒石酸的作用在于它能暂时抑制阳离子，使其不会通过生成络合物而使聚阴离子链（即离聚物）交联。可参阅Prosser 等人所著上述一书的第5章Polyelectrolyte Cements。

市场上能买到的许多玻璃离聚物粘固剂都包含这类螯合剂，因此都具有这样的特点即工作时间约为1～2分钟，但是，凝固时间也较长，例如为4～15分钟左右。在此凝固时间内应防止粘固剂被病人口中的水分冲掉（例如通过垫塞药棉块来防止），但是也不能让其干燥。这些条件不仅增加了病人的负担，即延长其花在牙科椅上的时间，而且使其感到不舒适。因此目前的玻璃离聚物粘固剂虽然在临床方面是有利的，但是它受技巧的影响大，而且对牙科医生和病人来说

都是费时的。

最近市场上已能买到一种可以进行光固化的离聚物粘固剂。该粘固剂体系能提供较长的工作时间，而且可以根据需要使其受到适当的辐射能源照射而固化。这种粘固剂体系在欧州专利申请0 3 2 3 120中作了介绍，市场上能买到的商品为 Vitrebond^{TM} Light Cure Glass Ionormer Liner / Base (3 M)。

最终的凝固的粘固剂必须不仅耐摩擦磨损，而且不会在含水环境的影响下降解。遗憾的是，现有的离聚物粘固剂体系在受到水的作用时往往会降解，而且会随着时间的推移而被侵蚀，这是不符合要求的。

为了使玻璃离聚物粘固剂体系的配制具有更大的灵活性，希望能进一步调节水混溶性和吸水性。这种可调节性对于扩大这种粘固剂体系的实际应用，使硬化的粘固剂能比现有的技术和材料更长时间地在含水环境中（例如齿冠周围露出的边缘，密封剂表面或露出的整修部分）工作来说也是需要的。

本发明涉及含有多个侧向配位基且其中至少有一个是β－二羰基的新型离聚物。这类聚合物可用于制造牙科用离聚物粘固剂、牙科用粘结剂或密封剂。

另一方面，本发明提供不易吸水和不易溶于水的离聚物粘固剂体系。　这些体系是用含有多个侧向配位基的离聚物制备的，离聚物中侧向配位基的数量要足以在活性玻璃粉和水存在的情况下进行凝固反应，且其中至少有一个侧向配位基是β－二羰基。

本发明还提供可以通过自由基或阳离子进行交联并具有不易吸水和不易溶于水的性能的离聚物粘固剂体系。这些体系是用含有多个侧

向配位基和多个侧向可聚合基的可交联离聚物制备的；离聚物中侧向配位基的数量要足以在活性玻璃粉和水存在的情况下进行凝固反应，且其中至少有一个侧向配位基为β－二羰基；离聚物中侧向可聚合基的数量要足以使所得的混合物能在辐射能的作用下或者通过自由基或阳离子进行交联。

本发明也提供了这类离聚物粘固剂体系的制备方法和使用方法。

本发明的离聚物粘固剂体系包含（ａ）一种至少含一个侧向β－二羰基的离聚物和（ｂ）一种活性玻璃粉。该可交联离聚物体系的目前宜选用的配合剂有水（存在的水不应使该体系过早开始凝固）、合适的聚合引发剂、改性剂和可共聚和不可共聚的共溶剂。其他可选用的配合剂有颜料、填料（例如贵金属粉或非贵金属粉、二氧化硅、石英或金属氧化物），等等。

本发明的可交联离聚物粘固剂体系可通过可交联离聚物与活性玻璃粉在水存在的情况下进行混合而制得。与目前的粘固剂体系一样，水在这里起到反应介质的作用，使离子能在离聚物与活性玻璃粉之间迁移，从而使酸碱化学固化的“凝固”反应得以进行。该凝固反应也可以称作“粘固剂反应”，因为它的进行与共存的自由基历程或阳离子历程无关。

本发明的固化体系耐唾液和周围其他含水介质的作用，不易降解。因此粘固剂表面不需要另涂一层清漆、釉料或牙科复原剂便可用于含水环境中。这一特点对于靠近齿冠和齿桥边缘处尤为有利，因为在这些表面上往往很难上釉或覆盖。以前的离聚物粘固剂在这些边缘表面易受侵蚀，并已达到不能接受的程度，但本发明却能大大提高耐这种侵蚀的能力并延长寿命。此外，通过使用含氟活性玻璃粉（下面

将作更详细的说明），本发明提供制备既能交联又能释出止龈氢化物的牙科修复剂的能力。这样的性能组合是很合乎需要的。

本发明涉及可用于例如制备修复和（或）治牙髓病用的牙科和医用粘结剂、基底、衬里、密封剂、密封剂和填料的离聚物粘固剂体系。

“可交离的离聚物”这一术语在本说明书中是指这样一种聚合物，它含有数量足以在活性玻璃粉和水存在的情况下进行凝固反应的侧向配位基和数量足以使所得的混合物在辐射能的作用下或通过氧化还原作用或阳离子反应而聚合（即交联）的侧向可聚合基。

“活性粉”或“活性玻璃粉”这两术语在本说明书中是指能在水存在的情况下与离聚物进行反应而生成水凝胶的金属氧化物或氢氧化物、无机硅酸盐或可浸出离子的玻璃。

“离聚物粘固剂体系”这一术语在本说明书中是指离聚物、活性粉和选用的其他配合剂（例如水）的组合物，它可以是未经混合的。也可以是经混合的，但是并未凝固和固化。这种体系不仅包括体系中的离聚物先与粉干混，然后与水混合，也包括体系中的离聚物采用浓的水溶液，以便直接与粉混合，然后再与水混合。这种体系也包括所用的离聚物呈粘糊状，以与含有活性粉分散体的另一种粘糊直接混合。

“工作时间”这一术语在本说明书中是指凝固反应开始（即离聚物与活性粉在水中混合之时）与凝固反应进行到不能再对该体系进行体力操作（例如刮抹或改变形状）以达到预期的牙科目的或医学目的时相隔的那段时间。

“固化时间”这一术语在本说明书中是指修复过程中从凝固反应

开始到体系硬化到足以在修复表面上进行以后的临床操作时之间相隔的那段时间。这种硬化可以在正常的凝固反应过程中和（或）通过便可聚合的体系进行交联而实现。

本发明的不能交联离聚物包括这样一种聚合物，该聚合物含有数量足以使其与活性粉和水一起进行凝固反应的侧向配位基。

宜选用的不可交联离聚物可以用下面的通式Ⅰ表示：

$$B(X)_m(Z)_p \qquad (Ⅰ)$$

式中B代表碳－碳键有机主链，可以含有不干扰的取代基或连接基（例如氧、氮或硫这些杂原子）；X各为在水和活性粉存在的情况下能进行凝固反应的β－二羰基；Z各为能在水和活性粉存在的情况下进行凝固反应的离子基团；m是平均值为1或大于1之数；p是平均值为0或大于0之数；m和p分别代表一平均聚合物分子上的X侧基和Z侧基的平均数。m宜为约在5与500之间的一数，p宜为约在0与100之间的一数。更好的情况是：m为约在10与100之间的一数，p为约在50与400之间的一数。最好的情况是：m为约在20与40之间的一数，p为约在100与200之间的一数。

主链B最好是低聚或高聚碳－碳键，可以含有不干扰的取代基或像氧、氮、硫那些杂原子连接基。“不干扰的”这一术语在这里是指不会不适当地干扰与活性粉进行粘固　　反应的取代基或连接基。

宜采用的X基为β－二羰基，最好是β－酮酯基。最好的β－酮酯基为2－乙酰乙酰基。

合适的Z基是氧化态为Ⅲ或Ⅴ的磷的含氧酸、膦酸、卤代膦酸、氧化态为Ⅵ或Ⅳ的硫的含氧酸和氧化态为Ⅲ的硼的含氧酸。较适用的Z基为羧基、硼基和磺基，尤以羧基为宜。

X基和Z基可以直接与主链B键合，或通过任何不干扰的有机连接基（例如取代的或未取代的烷基、烷氧基烷基、芳基、芳氧基烷基、烷氧基芳基、芳基烷基或烷基芳基）与主链B键合、较合适的不干扰的有机连接基含有水加溶基，最好是*1*—乙烯基－*2*－吡咯烷酮（“VP”）。

式I的不能交联的离聚物可以按照多种合成路线制备，这些路线包括但不限于：（*1*）使式B（Z）$_{p+i}$聚合物（式中p和i均为数，二者合在一起代表起始聚合物中所含Z基的总平均数）与一合适的化合物进行反应，或者通过i个Z基生成m个X侧基（留下p个未反应的Z基），或者在其他位置生成m个X侧基；（*2*）使几种合适的单体（例如一种含有一个或一个以上X侧基的单体与一种含有一个或一个以上Z侧基的单体）进行共聚。最好采用上述第二种合成路线。

上述第一种合成路线目前可通过采用一种“偶合化合物”来实现，该化合物是一种既含有侧基（即X基）、又含有活性基的化合物，能通过一Z基或一不干扰的基与聚合物进行反应以在偶合化合物与Z基或不干扰的基之间形成共价键，从而使侧基与主链B键合。有机化合物可作为合适的偶合化合物，在其侧基与活性基之间可含不干扰的取代基和（或）不干扰的连接基。

本发明的可交联离聚物包括这样一种聚合物，该聚合物含有数量足以在活性粉和水存在的情况下能进行凝固反应的侧向配位基，和数量足以使所得的混合物能在辐射能的作用下或通过自由基历程或阳离子历程而进行交联的侧向可聚合基。

较为合适的可交联离聚物可以用下面的通式Ⅱ表示：

$$B(X)_m(Y)_n(Z)_p \qquad \text{II}$$

式中B代表有机主链；X各为能在水和活性粉存在的情况下进行凝固反应的β－二羰基；Y各为能进行自由基或阳离子交联反应的可交联基；Z各为能在水和活性粉存在的情况下进行凝固反应的离子基；m是平均值为1或大于1之数；n是平均值为1或大于1之数，p是平均值为0或大于0之数，m、n和p分别代表一平均聚合物分子上的X侧基、Y侧基和Z侧基的平均数。m宜为5与500之间的一数，n宜为1与500之间的一数，p宜为0与1000之间的一数。更好的情况是：m为10与100之间的一数n为10与100之间的一数，p为50与400之间的一数。最好的情况是：m为20与40之间的一数，n为20与40之间的一数，p为100与200之间的一数。

主链B最好是低聚或高聚的碳－碳键主链，可以含有不干扰的取代基或像氧、氮、硫那些杂原子连接基。"不干扰的"这一术语在这里是指不会不适当地干扰可交联离聚物的自由基或阳离子聚合反应或其与活性粉进行的粘固反应的取代基或连接基。

较合适的X基为β－酮酯基。最好的β－酮酯基为2－乙酰乙酰基。

合适的Y基包括（但不限于）可聚合的烯属不饱和基和可聚合的环氧基。烯属不饱和基更为合适，特别是那些可以进行自由基聚合的烯属不饱和基，例如取代的或未取代的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、链烯烃和丙烯酰胺。在含水体系中，可以进行阳离子聚合反应的可聚合基（例如像乙烯醚基那样的可聚合的烯属不饱和基和可聚合的环氧基）就不大合适，因为在含水体系中自由基聚合一般比阳离子聚合易

于进行。

合适的Z基是氧化态为Ⅲ或Ⅴ的磷的含氧酸、膦酸、卤代膦酸、氧化态为Ⅵ或Ⅳ的硫的含氧酸和氧化态为Ⅲ的硼的含氧酸。较适用的Z基为羧基、硼基和磺基，尤以羧基为宜。

X、Y和Z基可以直接与主链B键合，或通过任何不干扰的有机连接基（例如取代的或未取代的烷基、烷氧基烷基、芳基、芳氧基烷基、烷氧基芳基、芳基烷基或烷基芳基）与主链B键合。较合适的不干扰的有机连接基含有水加溶剂，最好是*1*－乙烯基－*2*－吡咯烷酮（“VP”）。

式Ⅱ的可交联离聚物可以按照多种合成路线制备，这些路线包括但不限于：（*1*）使式$B(Z)_{p+i+j}$聚合物（式中“p”、“i”和“j”均为数，三者合在一起代表起始聚合物中所含Z基的总平均数）与一合适的化合物进行反应，或者通过i个Z基生成m个X侧基（留下p＋j个未反应的Z基），或者在其他位置生成m个X侧基，并与一合适的化合物进行反应，或者通过j个Z基生成n个Y侧基（留下p＋i个未反应的Z基），或者在其他位置生成n个Y侧基；（*2*）使式$B(X)_m(Z)_{p+i}$聚合物（式中m代表起始聚合物所含X基的平均数，“p”和“j”合在一起代表起始聚合物所含Z基的总平均数）与一合适的化合物进行反应，或者通过j个Z基生成n个Y侧基（留下p个未与Y基反应的Z基），或者在其他位置生成n个Y侧基；（*3*）使几种合适的单体（例如一种含有一个或一个以上X侧基的单体、一种含有一个或一个以上Y侧基的单体以及一种不含或含Z侧基的单体）进行共聚。

目前上述第一种和第二种合成路线是较为合适的，也就是说使一

种聚合物与一种或一种以上合适的化合物进行反应以生成Y侧基（例如第二种路线），或生成X侧基和Y侧基（例如第一种路线）。

上述第一种合成路线目前可以通过采用一种“偶合化合物”来实现。该化合物是一种既含有一个侧基（即或是X基或是Y基）和一个活性基的化合物，该活性基能通过一Z基或一不干扰基与聚合物进行反应，以在偶合化合物与该Z基或不干扰基之间形成共价键，从而使侧基与主链B相连。在侧基与活性基之间可以含有不干扰的取代基和（或）不干扰连接基的有机化合物是合适的偶合化合物。

目前更宜采用的是上述的第二种合成路线，也就是说使带有n个Y侧基的合适化合物与式$B(X)_m(Z)_{p+j}$代表的聚合物在除X基以外的位置进行反应。这些基可以通过一种“偶合化合物”来进行反应，该化合物既含一Y基，又含一活性基，该活性基能通过一不干扰基与聚合物进行反应，从而使Y基与主链B相连，作为主链的侧基。在Y基与活性基之间可以含有不干扰取代基和（或）不干扰连接基的有机化合物是合适的偶合化合物。

式Ⅱ代表的可聚合离聚物最好是那些式中的每个X均为β－酮酯基而每个Y均为可以进行自由基聚合的烯属不饱和基的离聚物。这类离聚物便于通过聚合物主链（例如式$B(X)_m(Z)_{p+j}$中每个X均为β－酮酯基的聚合物）与一种既含有烯属不饱和基又含有能与羧酸基进行反应的基或不干扰基的偶合化合物进行反应而制得。

式$B(X)_m(Z)_{p+j}$或$B(Z)_{p+i+j}$代表的聚合物可通过合适的单体混合物或共聚用单体混合物进行共聚而制得。最好是在溶液中，乳液中或在界面进行自由基聚合以制备这些聚合物。在适当的催化剂存在的情况下，这类聚合物能与偶合化合物进行反应，

更详细的介绍可参阅下面的实施例。

适用于制备本发明的离聚物的β－二羰基包括：

（1）用式 $R_1O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_2$ 代表的β－二酯，式中R_1和R_2各选自：最好含1～8个碳原子的烷基（例如甲基、乙基、异丙基、丁基），其中也包括取代的烷基（例如氯甲基等）；最好含6～10个碳原子的芳基（例如苯基），其中也包括取代的芳基（例如溴苯基等）；碳环基，例如环脂族基（如环己基）和杂环基（如吡啶基），等等；烯属不饱和基（例如乙烯基、烯丙基、乙烯基苄基、丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯氧基烷基、甲基丙烯氧基烷基、丙烯酰氨基烷基和甲基丙烯酰氨基烷基；而且式中至少有一个R_1和R_2为能与聚合物进行反应从而使侧基与主链相连的活性基；

（2）式 $R_1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2$ 代表的β－二酮

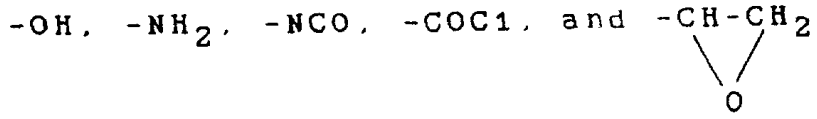
式中R_1和R_2的定义如上所述

（3）式 $R_1-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2$ 代表的β－酮酯

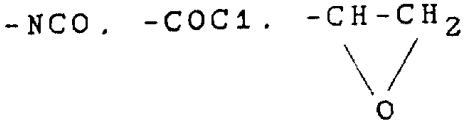
式中R_1和R_2的定义如上所述。

适用于制备本发明的较合适的离聚物的偶合化合物包括这类化合物，即含有至少一个能与Z基或不干扰基进行反应以形成共价键的基团并含有至少一个可聚合的烯属不饱和键或一个β－二羰基的化合物。当Z为羧基时，有许多基团（既包括亲电子的，也包括亲核的）

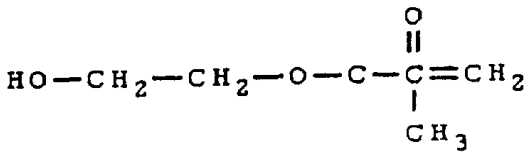
都能与 Z 进行反应。这类基团的例子包括以下分子部分和含这些分子部分的基团：

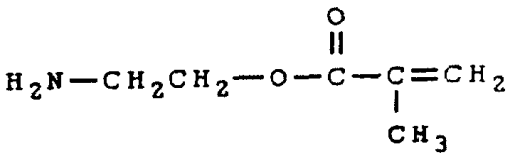


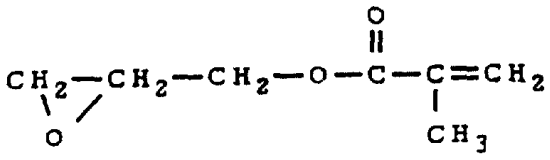
当结合处为醇时，有许多基能与醇进行反应。这些基的例子包括以下分子部分和含这些分子部分的基团：

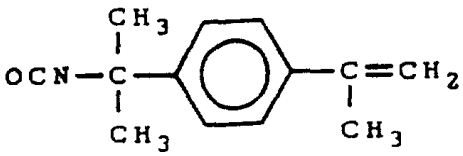


能与 Y 基结合的合适的偶合化合物的例子有烯丙酰氯、异丁烯酰氯、乙烯基氮杂内酯、异氰酸烯丙酯、甲基丙烯酸 2 － 羟乙基酯、甲基丙烯酸 2 － 氨乙酯和甲基丙烯酸 2 － 异氰酸根合乙酯。合适的偶合化合物的其他例子包括美国专利 4，035，321 号所介绍的那些，这里一并予以引用。较为适合的偶合化合物的例子有以下的甲基丙烯酸酯化合物及其相应的丙烯酸酯：

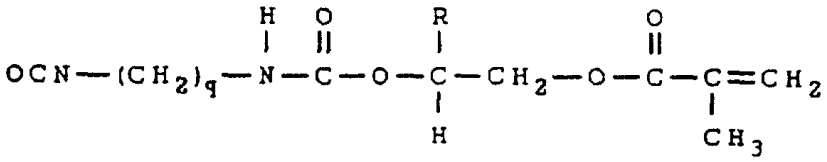




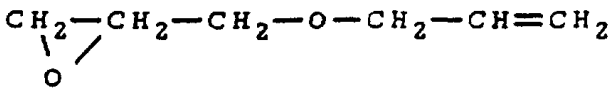




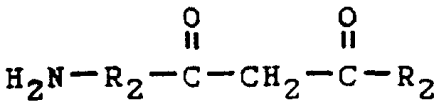
以及

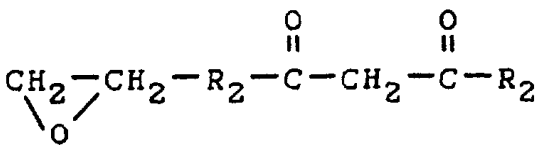


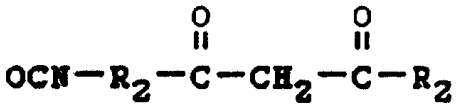
下面的烯丙基化合物：



以及以下的 β－二羰基化合物：

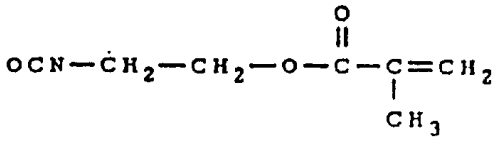


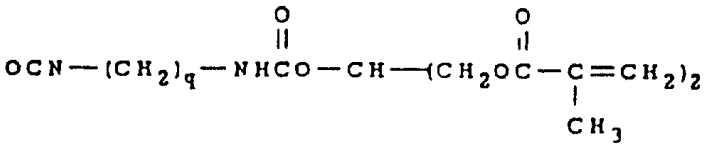


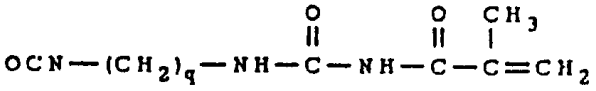


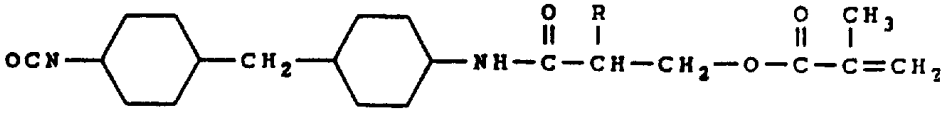
式中q为1～20，R为H或低级烷基（例如含1～6个碳原子的烷基），R_2为烷基或烷氧基烷基，最好含1～8个碳原子。

尤为适合的偶合化合物是以下的甲基丙烯酸酯化合物及其相应的丙烯酸酯，式中R和q的定义同上。

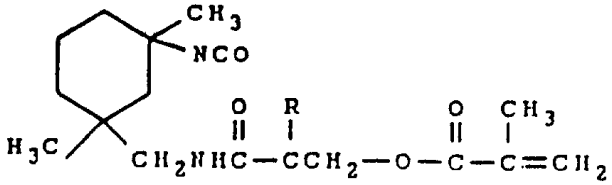








和



式Ⅱ代表的较合适的可交联离聚物是通过式$B(X)_m(Z)_{p+j}$（式中X为β－酮酯基）代表的一种聚合物与一种含有NCO活性基的偶合化合物进行反应而制得的。所得的离聚物（例如式Ⅱ中Z基或不干扰基与偶合化合物的活性基之间形成的共价键为酰胺键或聚氨酯基）具有最佳的性能组合，例如与牙质的粘合力、机械强度、工作时间、释放氟化物等性能都是很好的。

式Ⅰ或式Ⅱ的生成的离聚物的分子量宜在1，000与500，000之间。更好的是在5，000与100，000之间，最好是在10，000与40，000之间。这些离聚物一般具有水混溶性，但与水混溶的程度不如其由之衍生的聚合物主链。因此最好使用共溶剂（下面有详细的介绍），以提高离聚物的溶解度，从而获得浓度更大的离聚物溶液。

本发明的离聚物粘固剂除上述离聚物外还可以含有常用的聚链烯酸聚合物。适用于制备本发明的离聚物粘固剂的聚链烯酸包括通常用于制备玻璃离聚物粘固剂的一元羧酸、二元羧酸或三元羧酸的均聚物和共聚物。典型的聚链烯酸的例子在美国专利3，655，605，4，016，124、4，089,830、4，143，018、4，342，677、4，360，605和4，376，835中有介绍。

目前较适宜的聚链烯酸是由不饱和脂族羧酸单体进行均聚和共聚而制得的聚合物，这类单体的例子有：丙烯酸、2－氯丙烯酸、3－氯丙烯酸、2－溴丙烯酸、3－溴丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、戊烯二酸、乌头酸、柠康酸、中康酸、富马酸和惕各酸。

可以与不饱和脂族羧酸进行共聚的适宜单体包括不饱和脂族化合

物，例如丙烯酰胺、丙烯腈、氯乙烯、烯丙基氯、醋酸乙烯和甲基丙烯酸2－羟乙基酯。如果需要，可以使用三元共聚物和更多元共聚物。该聚链烯酸必须是在外科上能接受的，也就是说它必须基本上不含未聚合的单体或其他不合乎需要的组分。

尤为适合的聚链烯酸也包括聚丙烯酸的均聚物和以下一些共聚物，即丙烯酸与衣康酸、丙烯酸与马来酸、甲基·乙烯基醚与马来酐或马来酸、乙烯与马来酐或马来酸以及苯乙烯与马来酐或马来酸的共聚物。

本发明的较合适的可交联离聚物可以在水中配制，或是单独在水中配制，或是与辅助剂（例如下面详细介绍的共溶剂）一起在水中配制。离聚物水溶液的浓度根据最终水溶液的重量计算宜为10～70%（重），更好的是20～50%（重）、为了能最佳地用于制备本发明的粘固剂，离聚物溶液的粘度宜为60～2000厘泊，最好为300～1500厘泊。高于此粘度的离聚物溶液难以混合，而分子量较低的离聚物的溶液一般则使粘固剂的强度降低。

为了用本发明的粘固剂体系制备可交联的离聚物粘固剂，可使可交联的离聚物与活性粉在水存在的情况下进行混合。也可以在水和一种酸存在的情况下使二者混合。用于本发明的酸可以是无机酸或有机酸，如果是有机酸，可以是酸的单体、低聚物或高聚物。如果需要，也可以用酸的前体〔例如酸酐、酰基卤（包括像路易斯那样的无机酸卤化物和有机酸卤化物）或酯代替酸本身以就地生成所需要的酸。合适的酸包括无机酸、羧酸、磺酸和酚类化合物，最好是羧酸、烷基磺酸和芳基磺酸。该粘固剂体系最好还选用一种聚合反应引发剂，以便使制得的粘固剂的固化时间缩短。

适用于本发明的粘固剂体系的活性粉包括通常与离聚物一起使用以生成离聚物粘固剂的那些活性粉。适用的活性粉包括例如（Ⅰ）SiO_2—AL_2O_3—CaO玻璃和（Ⅱ）SiO_2—AL_2O_3—CaF_2玻璃。更为复杂的玻璃，例如四组分或更多组分的玻璃，也可以便用，适宜的活性粉的例子在上面引用的Prosser等人的一文中有介绍，其公开的内容作为参考且并入本发明，在美国专利3，655，605、3，814，717、4，143，018、4，209，434、4，360，605和4，376，835中介绍的像氧化锌和氧化镁之类的金属氧化物和可浸出离子的玻璃也是这方面的例子。

特别适用于本发明的粘固剂体系的活性粉是那些含有可浸出的氟化物的活性粉，这是因为作为凝固反应的副产物的氟化物离子持续释出对止龋是有利的。较适合的活性粉的例子有可浸出离子的氟铝硅酸盐玻璃和氟铝硼酸盐玻璃。

本发明的可交联离聚物粘固剂体系通常不必使用一种或多种聚合引发剂便可聚合，例如通过利用热能或高能脉冲氙光源照射进行聚合。但该离聚物粘固剂体系最好还选用一种或一种以上在活化后能起到自由基源的作用的聚合引发剂。这种引发剂可以单独使用，也可以与一种或一种以上促进剂和（或）敏化剂一起使用。

适用于本发明的聚合引发剂包括电磁辐射诱导的聚合引发剂（例如紫外线或可见光诱导的聚合引发剂），这些引发剂 同时具有所需要的稳定而有效地产生自由基和进行聚合引发的特性。

适宜的紫外线诱导聚合引发剂的例子包括但不限于酮类化合物，例如二苯基乙二酮和二苯乙醇酮，以及偶姻和偶姻醚，市场上是能买

到的，例如可从Aldrich Chemical Co，购得。较适合的紫外线诱导聚合引发剂包括2，2－二甲氧基－2－苯基乙酰苯（“Irgacure 651”）和苯偶姻甲醚（2－甲氧基－2－苯基乙酰苯），二者均可从Ciba-Geigy Ccrp，购得。

适宜的可见光诱导引发剂包括但不限于二芳基碘鎓盐和三芳基锍盐以及美国专利3，954，475中所介绍的含发色团取代基的卤甲基－S－三嗪和美国专利4，212，970中所介绍的卤甲基二噁唑。这些引发剂可以单独使用，也可以与适宜的促进剂（例如胺类化合物、过氧化物和磷化合物）和（或）适宜的光敏剂（例如酮或像樟脑醌那样的α－二酮化合物）一起使用。

对阳离子聚合的可交联离聚物适宜的引发剂包括能产生阳离子的盐，例如二芳基碘鎓盐、三芳基锍盐和芳基重氮盐。

较适合的可见光诱导聚合引发剂体系包括一种二酮（例如樟脑醌）与一种二芳基碘鎓盐（例如氯化、溴化、碘化二苯碘或二苯基六氟磷酸碘鎓）的适当的组合，并另加或者也可以不加给氢体或促进剂（例如苯亚磺酸钠、胺或胺醇）。

使用聚合引发剂时，其在离聚物粘固剂体系中的用量最好足以达到所需的聚合程度。这种用量部分地取决于引发剂的衰减系数和要受辐射能作用的层厚。一般，紫外线诱导聚合引发剂的用量约为体系中的离聚物重量的0，01～5%，可见光诱导聚合引发剂各组分的总用量约为体系中的离聚物重量的0。01～5%，最好为0。1～5%。

适用于本发明的聚合引发剂包括氧化还原引发剂，它们能产生所需要的性能组合，例如能稳定而有效地产生自由基和进行聚合引发，

而且水混溶性也是很好的。

将水溶性还原剂与水溶性氧化剂放在一起讨论是最适宜的，它们应相互反应或配合以产生能便烯属不饱和分子部分进行交联的自由基。该还原剂和氧化剂在存放时要是稳定的且不会染上不需要的颜色，以便其能在一般的牙科条件下进行存放和使用。它们应具有足够的水溶性以便其易于在粘固剂的其他组分中溶解而不会离析。该还原剂和氧化剂还应该易于溶解，其用量要足以产生足够的自由基反应速度。为了对此进行评估，可将粘固剂的除填料外的所有配合剂在便用暗室安全灯的条件下进行混合并观察是否能获得硬化的物料。

宜采用的还原剂包括抗坏血酸、三价钴的氯化物、氯化亚铁、硫酸亚铁、肼、羟胺（取决于氧化剂的选择）、草酸、硫脲和连二亚硫酸盐或亚硫酸阴离子盐。宜采用的氧化剂包括过硫酸钾、三价钴的氯化物、叔丁基过氧化氢、氯化铁、羟胺（取决于还原剂的选择）、过硼酸及其盐以及高锰酸盐或过硫酸阴离子盐，目前最宜采用的是过硫酸钾。过氧化氢也可便用，但在某些情况下它会对光引发剂起干扰作用。

还原剂和氧化剂的用量应足以便烯属不饱和组分达到所需交联度。还原剂和氧化剂的用量宜各为未凝固的粘固剂组分总重（包括水）的0．01～10%，最好为0．02～5%。

离聚物粘固剂体系的各组分可通过不同的方法（例如共混或混和）、按不同的用量组合在一起，以形成本发明的交联离聚物粘固剂。适宜的组合方法包括通常用于便离聚物粘固剂体系混合的方法。一种适宜的方法是在使用时便浓的离聚物水溶液与活性粉混合。所得的离聚物、粉和水的组合物便凝固反应得以开始。另一种方法是采用

在基本上无水的条件下(即在没有足量的、能便凝固反应得以进行的水的条件下）进行共混而得的离聚物与活性粉的粉状共混物。然后可以在便用时便该体系与水组合以便凝固反应开始。还有一种可以选用的方法是采用粘糊状的离聚物，然后与含有活性粉分散体的另一种粘糊直接混合。

在这些方法中，粉（即活性粉或离聚物与活性粉的粉状共混物）与液体的比例对于确定混合后的离聚物粘固剂体系的可便用性来说是一个重要的因素。该比例高于20：1（指粉与液体的重量比）时会便粘固剂体系的可便用性变坏，但该比例低于1：1（粉与液体的重量比）时则会便机械性能（例如强度）变坏，因此这些比例都不宜采用。粉与液体的重量比宜为1：1～5：1左右。

如果需要的话，本发明的粘固剂还可以含有辅助剂，例如颜料、不透明填料、抑制剂、促进剂、粘度调节剂、表面活性剂和擅长本专业技术的人所熟悉的其他配合剂。

选用的其他配合剂，例如聚合引发剂、改性剂和共溶剂可以在任何时候并以任何不会便凝固反应或交联反应过早地开始的方式加入。在本发明的离聚物粘固剂体系中可以便用改性剂和螯合剂，以延长工作时间。适宜的改性剂的例子在本专利申请人的共同待审批的美国专利申请第07／605，749号中作了介绍，其公开内容作为参考且并入本发明。适宜的螯合剂的例子如酒石酸在美国专利4，089，830、4，209，434、4，317，681、4，374，936和4，758，612号中有介绍。

可用于本发明的共溶剂包括但不限于低分子量有机溶剂，“共溶剂”一词在这里是指能帮助离聚物在水中溶解的物质，用以生成共溶

剂与离聚物的均匀水溶液。适宜的共溶剂包括不能共聚的有机溶剂和能共聚的低分子量亲水链烯基溶剂。“能共聚的”一词在这里是指共溶剂的与本发明所用的离聚物相容的固化能力。在本发明的离聚物粘固剂体系中加入能共聚的共溶剂的理由有很多，例如提供一种本身在水中的溶解度较低的可交联离聚物的均匀溶液，缩短便该体系固化所需的辐射能的作用时间，或改变生成的固化离聚物粘固剂的物理性能（例如柔韧性）。适宜的共溶剂的例子有不能共聚的共溶剂（例如乙醇、丙醇和丙三醇）和能共聚的共溶剂（例如甲基丙烯酸2－羟乙基酯或甲基丙烯酸2－羟丙基酯）。

在本发明的粘固剂体系中便用的每种组分的用量应足以获得所需的工作时间。这种体系提供的工作时间应至少为1分钟但少于30分钟，最好多于2分钟但少于20分钟，在该时间内粘固剂应能在适当的辐射能源的作用下或通过自由基聚合或阳离子聚合而固化。为了简便起见，这里的讨论仅集中在牙科的应用方面，特别集中在该体系的就地固化，例如在病人口中固化。

便本发明的离聚物粘固剂体系固化的一种方法是用能便该可交联离聚物的聚合反应进行到所需程度的辐射能源照射。适宜的辐射能源能产生所需的性能组合，如安全性、可控制性、适宜的强度和入射能量的适宜的分布。有关这方面的一般讨论可参阅“Radiahon Curing”（“辐射固化”），Kiyk-Othmer Encyclopedia of Chemical Techology，3d Ed，Vol，19，pp。607—624（1982）。较合适的辐射能源是紫外线或可见光源，其发射光谱与离聚物粘固剂体系中的聚合引发剂的吸收范围是非常一致的。例如，对于紫外线诱导的聚合引发剂来说，宜采用

能发射波长为335～385毫微米的紫外光的辐射能源；而对于可见光诱导的聚合引发剂来说，则宜采用能发射波长为420～480毫微米的蓝色区域的可见光的辐射能源。为了便粘固剂体系在病人口中聚合，最好用例如标准牙科固化灯提供的可见光进行辐射。

本发明的离聚物粘固剂体系一受到适当的辐射能源的照射便迅速开始固化，例如在约45秒内，最好在约30秒内固化。修复表面照射到的辐射能的强度最大，因此一般其固化程度也最高。因此修复面可以充分交联，以便进行以后的修复工序，而修复部分的内部则可通过正在进行的凝固反应或氧化还原反应而充分硬化。因此，如果不用辐射能照射，即使在黑暗中也会发生通常的凝固反应和氧化还原交联，最终使材料硬化。这种现象提供了一种极大的好处，即通过辐射能照射使修复部分的外表面迅速交联，而修复部分内部则可通过通常的凝固反应和（或）进行着的氧化还原反应而较慢地固化。这样，牙科医生可以在修复部分的内部还在继续硬化时继续进行下一步的修复工作，例如在已硬化的表面上再涂上离聚物粘固剂。这能大大节省医生和病人的时间。

本发明的离聚物粘固剂在牙科或医学领域能获得多种多样应用，因为这些领域需要大量具有较低收缩率、不易被水降解且与周围牙齿或骨组织有很好的粘附力的可固化材料。例如，这些粘固剂可作为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、和Ⅴ级修复的牙科修复剂，用作衬里或基底以进行粘固，并用作密封剂和松散填料。

下面的一些实施例有助于对本发明的进一步了解，但这些实施例仅仅是说明性质的，并不是对本发明的范围的限制。除非另有说明，所有份数和百分数均就重量而言。

实施例1

含有β－酮酯基和羧基侧基的不能交联的离聚物的合成

用下面的表Ⅰ中列出的成分制备了一种不能交联的离聚物：

表　　Ⅰ

成分（用重量份表示）	实施例1
丙烯酸	5.76
衣康酸	2.60
AAEM[1]	4.28
AIBN[2]	0.09
THF[3]	66.40

1“AAEM”＝甲基丙烯酸2－乙酰乙酰氧乙基酯

2“AIBN”＝偶氮双异丁腈

3“THF”　＝四氢呋喃

在一玻璃反应器内将衣康酸溶于四氢呋喃中。然后依次将丙烯酸、AAEM和AIBN加入，获得透明的溶液。该反应容器装有氮气入口管、温度计和回流冷凝器。用氮气冲洗反应混合物达15分钟，然后将其在65～70℃下加热4小时。接着再加一份AIBN（0.09重量份）以便反应停止，并停止加热。便一部分THF蒸发，从而便一部分聚合物析出。便该反应混合物在10倍体积的醋酸乙酯中沉淀，然后过滤、清洗并进行真空干燥。

实施例 2—3

含有β－酮酯基和羟基侧基的可交联离聚物的合成。

用下面的表Ⅱ列出的成分制备了两种可交联离聚物：

表　　Ⅱ

成分（用重量份表示）	实施例编号 2	3
第一步		
AAEM	1。6	1。6
GM[1]	2。14	2。14
THF	17。8	4。45
AIBN	0。013	0。013
第二步		
DBTDL[2]	0。206	0。067
BHT[3]	0。01	0。01
THF	17。8	6。67
IEM[4]	0。31	0。62
THF	4。44	2。22

1 “GM”＝甲基丙烯酸2－甘油酯

2 “DBTDL”＝二月桂酸二丁锡

3 “BHT”＝丁基化羟基甲苯

4 “IEM”＝甲基丙烯酸2－异氰酸根合乙基酯

在每个实施例的第一步中将AIBN加入AAEM和GM在

THF中的溶液。 各反应混合物用氮气冲洗15～20分钟，然后在氮气氛中在60℃下加热18小时。在第二步中，将DBTDL和BHT在THF中的溶液加到生成的各粘性混合物中，接着又将溶于THF中的IEM加入。通入空气，并将各混合物在45℃下加热14小时。使每种反应混合物在醋酸乙酯中沉淀，然后进行真空干燥。红外光谱分析证实有烯属不饱和键、β－酮酯基和羟基侧基存在。

实施例4

含有β－酮酯基和羧基侧基的可交联离聚物的合成

用下面的表Ⅲ中列出的成分制备了一种可交联离聚物：

表 Ⅲ

成份（用重量份表示）	实施例编号
	4
丙烯酸	5.76
衣康酸	2.60
AAEM	4.28
AIBN	0.09
THF	66.4
IEM	3.1

在一玻璃反应器中使衣康酸溶于THF。将丙烯酸、AAEM和AIBN依次加入，获得透明溶液。该反应容器装有氮气入口管、温度计和回流冷凝器。用氮气冲洗该反应混合物达15分钟，然后在

65～70℃下加热4小时。将反应混合物冷却至35～40℃，然后用空气入口管取代氮气入口管。加BHT（0。05份）和DBTDL（1。05份），接着滴加溶于4。2份THF中的IEM。使反应再进行1小时。使聚合物在10倍体积的醋酸乙酯中沉淀，然后过滤并再用醋酸乙酯清洗，最后进行干燥。

实施例5—7

含有β－酮酯基和吡咯烷酮侧基的可交联离聚物的合成

用下面的表Ⅳ中列出的成分制备了三种可交联离聚物：

表　　Ⅳ

成份（用重量份表示）	实施例编号		
	5	6	7
AAEM	8。56	12。8	6。42
VP[1]	4。44	2。2	3。33
丙烯酸	1。45	1。44	2。88
IEM	3。1	3。1	6。2

1“VP”＝1－乙烯基－2－吡咯烷酮

在每个实施例中，将表Ⅳ中所列的前三种成分与0。16份AIBN一起溶于66。38份THF中，然后装入一装有机械搅拌器、氮气入口管、加料漏斗和温度计的三颈玻璃反应容器中。用氮气冲洗每种反应混合物达15分钟，然后在氮气氛下在60℃下加热20小时。将溶于22。15份THF中的0。266份DBTDL

和0．01份BHT加到生成的每种粘性混合物中。将每种反应混合物冷却至40℃并通入空气。接着徐徐添加表Ⅳ中所列量的IEM。将每种反应混合物在40℃下再搅拌3．5小时。将每种混合物加到10倍体积的醋酸乙酯中，然后过滤。清洗并进行真空干燥。用核磁共振谱分析证实每种反应产物的结构。实施例5和实施例7的反应产物的重均分子量（“Mw”）用凝胶渗透色谱法（“GPC”）测定，结果分别为65，300和55，300，其多分散性分别为3．54和2．54。

实施例8—13

离聚物液体的制备

将下面的表V中列出的成分混合在一起以配制离聚物液体：

表 V

成份（用重量份表示）	实施例编号					
	8	9	10	11	12	13
离聚物[1]	0.60	0.51	4.0	5.2	4.5	4.5
HEMA[2]	0.94	0.45	---	4.76	---	---
TAMG[3]	---	---	---	---	3.5	---
水[4]	1.40	0.73	2.4	7.14	1.0	5.5
丙烯酸－衣康酸（4:1）共聚酸[5]	0.61	0.51	---	5.2	3.0	---
CPQ[6]	0.01	0.0025	0.05	0.05	0.03	---

$(C_6H_5)_2I^+PF_6^-$	---	---	---	---	0.012	---
BHT	---	---	---	---	0.006	---
GMA[7]	---	---	3.6	---	---	---

1 实施例8～9是分别用实施例2～4的离聚物制备的。实施例11和12是用实施例6的离聚物制备的。实施例13是用实施例1的离聚物制备的。

2“HEMA”＝甲基丙烯酸2－羟乙基酯

3“TAMG”＝Tetracrylamidomethyl glycouril

4 蒸馏水

5 烯属不饱和酸的共聚物的制备方法与欧洲公开专利申请0323120的实施例11的沉淀的干聚合物相同。

6“CPQ”＝樟脑醌

7“GMA”＝二甲基丙烯酸甘油酯

在每个实施例中都将所有成份在安全光的条件下在室温下搅拌，直至获得均匀的溶液为止。将可交联的溶液（实施例8～12）贮藏在不透明的容器中以防止其受到周围光或人造光的照射。

实施例14

加有质子酸的离聚物液体的制备

将17份水和1份乙醇加入3份实施例6的AAEM／VP聚合物中。在此溶液中加入盐酸（“HCl”）以使其PH达到1。5。

实施例15～21

外科用粘固剂的制备

将下面的表Ⅵ中列出的成分混合，并在一电弧炉中在约1350～1450℃下熔化，然后将其从电弧中倒出使呈细流状，并用冷辊使其急冷，生成非晶形单相氟铝硅酸盐玻璃：

表 Ⅵ

成份	重量份
SiO_2	27.0
Al_2O_3	0.80
P_2O_5	0.94
AlF_3	23.00
Na_2AlF_6	10.65
ZnO	21.00
MgO	2.12
SrO	12.55
B_2O_3	1.94

将98份上述玻璃与2份二苯基六氟磷酸碘鎓一起进行球磨，以产生粉状玻璃料，然后通过44微米筛孔筛选。用Brunauer，Emmet和Tellev（BET）方法测定表面面积，结果为1.1～1.3米^2／克。

使实施例8～14的离聚物液体各与上面制得的玻璃按粉：液体＝1.4：1.0的比例进行混合，分别获得实施例15～21的粘固剂。每种混合物均用手在约20℃下刮抹约10秒钟以获得奶油状的粘固剂。分别将实施例15、16和18的粘固剂混合物的样置于

一混合垫板上并用一“ＶＩＳＩＬＵＸ２”牙科固化灯（３Ｍ）照射２０秒。这样得到了硬的固化粘固剂，按照ＩＳＯ规范７４８９将一４００克Gilmore 针压在其上面并未出现凹痕。实施例１５的粘固剂的样品用于测定其与牙质的粘附力，每种粘固剂的其他样品则用于测定固化的粘固剂的径向拉伸强度（“ＤＴＳ”）和压缩强度（“ＣＳ”）

为了测定与牙质的粘附力，将具有类似年龄和外观的牛齿部分地埋入一丙烯酸塑料圆盘中，使牙齿的珐琅质露在外面。用装在一宝石轮上的以１２０号碳化硅纸作衬垫的磨料将每个牙齿的露出部分磨平并使其与丙烯酸塑料圆盘平行，直至牙质露出为止。接着依次将３２０号和６００号碳化硅纸作衬垫的磨料装在宝石轮上进一步将牙齿研磨和抛光。在研磨和抛光工序中，不断用水淋洗牙齿。将抛光的牙齿存放在蒸馏水中，供抛光后２小时内进行试验。将抛光的牙齿从水中取出，用压缩空气流 吹干。

将一０．２５０毫米厚、１９．０５毫米见方并有一直径为５毫米的圆通孔的带状薄膜覆盖在抛光牙齿的外露牙质上。将已经在２０℃下用水刮抹约３０秒钟的粘固剂混合物（粉与液体的比例为１．４：１．０）置于上述圆孔中并用ＶＩＳＩＬＵＸ２固化灯固化３０秒钟。取走带状薄膜，但不能干扰粘固剂层，然后在粘固剂层之上涂薄薄一层“ＳＣＯＴＣＨＢＯＮＤ２”牙科粘结剂（３Ｍ）。用ＶＩＳＩＬＵＸ™２固化灯使该粘结剂固化２０秒钟。在一用２．５毫米厚聚四氟乙烯片材制成并有一５毫米直径的通孔的模子上固定一由４号胶囊制成的套筒，并将该模子沿与固化的粘固剂同轴的方向与每个已抛光的牙齿夹紧。用“Ｐ—５０”光固化树脂粘结的陶

瓷修复剂（3M，通用色调）填满胶囊套筒，并用VISILUX$^{TM}_{2}$固化灯使其固化30秒钟，然后在室温下静置约5分钟，接着在37℃的蒸馏水中存放24小时。然后小心地取走模子，在每颗牙齿上留下一个模压的粘固剂钮状物。

测定粘合强度的方法是将丙烯酸塑料圆盘装在一被"INSTRON"拉伸试验装置的夹头夹紧的夹具中，便已抛光的牙齿表面的方向与拉力方向平行。在靠近抛光牙齿表面的粘固剂钮状物的底部周围放一直径为0.44毫米的正牙金属丝圈。该金属的两端被拉伸试验装置的拉伸夹头夹紧，便粘合体受到剪切力。利用2毫米/分的十字头速度使粘合体受力，直至其（或粘固剂钮状物）破坏。实施例15的粘固剂的6个试样的平均粘合力为6.53MPa。

为了测定DTS和CS，分别将实施例8～14的离聚物液体与玻璃一起按粉：液体=1.4：1.0的比例用手刮抹1分钟，然后装到一内径为4毫米的玻璃管中，用硅橡胶塞子盖住，并在轴向加以约0.28MPa的压力。在混合开始后约1.5分钟，用两个在相对方向放置的VISILUX 2固化灯的光将实施例15～19的试样照射80秒钟，然后卸去轴向压力。使试样在常压、90%$^{+}$相对湿度和37℃的条件下静置1小时。用金刚石锯从试样上锯下2毫米长的圆柱形栓供测定DTS和8毫米长的圆柱形栓供测定CS。将这些栓在约37℃的蒸馏水中存放约24小时。按照ISO规范7489在十字头速度为1毫米/分的情况下测定DTS和CS值，每次试验平均至少用5个试样。

测定了实施例15～21的粘固剂的DTS和CS，其值列出

在下面的表Ⅶ中。为了进行对照，将ＶＩＴＲＥＢＯＮＤ粉和液体按1。4：1。0的比例混合并按上面用于实施例15～19的方法测定ＤＴＳ和ＣＳ。为了进行比较，也将文献中引用的另一种市场上能买到的粘固剂“ＫＥＴＡＣＢＯＮＤ”（Espe Premier）的ＤＴＳ和ＣＳ列于表Ⅶ中。

表　Ⅶ

实施例编号	使用下述实施例的离聚物液体	DTS(MPa)	CS(MPa)
15	8	14。3	82。1
16	9	10。5	51。4
17	10	19。4	142。8
18	11	12。4	84。8
19	12	19。3	136。6
20	13	16。6	102。1
21	14	9。1	22。9
VITREBOND		13。9	90。3
KETACBOND		5。5	69。0

实施例22

外科用粘固剂的溶解度

按照ＩＳＯ7489的方法制备了实施例19的粘固剂的两个圆盘试样。将新混合的粘固剂置于一模子中并将一镍铬合金线埋入每个圆盘中。用—ＶＩＳＩＬＵＸ2固化灯照射试样达60秒钟，

然后在37℃和90%+相对湿度下存放1小时。

用同样的方法处理两种市场上能买到的粘固剂（VITREBOND和KETACAOND）。KETACBOND试样不经光固化，但在37℃烘箱中放置1小时。

将每种粘固剂的制备好的试样悬浮在配衡瓶的50毫升水中。将配衡瓶在37℃烘箱中放置23小时。然后取出试样并使水蒸发。按照ISO7489的方法测定每种粘固剂的溶解度，其结果列出在下面的表Ⅷ中。

表 Ⅷ

粘固剂	在水中的溶解度，%。
实施例19	0。06
VITREBOND	0。17
KETACBOND	0。30

表Ⅷ的数据表明，本发明的粘固剂在水中的溶解度大大低于两种市场上能买到的粘固剂。

比较实例1～3

用下面的表Ⅸ中列出的成分制备了一种聚羧酸离聚物：

表　　Ⅸ

成份	重量份
丙烯酸	5。7份
衣康酸	2。6份
AIBN	0。08份
THF	66份

在一玻璃反应器中使衣康酸溶于THF。然后依次将丙烯酸和AIBN加入，并产生透明溶液。该反应容器装有氮气入口管、温度计和回流冷凝器。用氮气冲洗该反应混合物达15分钟，然后在65—70℃下加热4小时。使反应混合物冷却，然后在10倍体积的醋酸乙酯中沉淀，接着进行过滤和清洗，最后进行真空干燥。

将下面的表X中列出的成分一起混合，配制了三种离聚物液体。

表　　X

成份（用重量份表示）	实施例编号		
	C1	C21	C3
本实例的离聚物	2。25	2。25	2。25
水	2。75	2。75	2。75
乙酰丙酮铝	—	0。50	—
乙酰醋酸乙酯	—	—	0。50

1 该混合物在室温下摇动了4小时但固体不能溶于液相中。

按照实施例20和21的方法制备了外科用粘固剂并进行了试验。测定了比较实施C1和C3的粘固剂的DTS和CS，并将其数值列出在表Ⅺ中。表Ⅺ中也列出了实施例20和17的数值以资比较。

表　　Ⅺ

实施例编号	DTS，MPa	CS，MPa
C1	13.0	68.3
C3	11.3	60.7
20	16.6	102.1
17	19.4	142.8