



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1859892 B

(45) 授权公告日 2012.05.16

(21) 申请号 200480026369.4

(22) 申请日 2004.08.11

(30) 优先权数据

60/494,603 2003.08.12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.03.13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/025936 2004.08.11

(87) PCT申请的公布数据

W02005/018581 EN 2005.03.03

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

专利权人 3M 埃斯佩股份公司

(72) 发明人 史蒂文·M·奥森

布雷德利·D·克雷格

布赖恩·A·舒克拉

普拉巴卡兰·S·拉奥

阿夫欣·法尔萨菲

小戴维·K·齐纳德

艾哈迈德·S·阿卜埃利亚曼

亨德里克·M·格鲁普

米丽娅姆·汉森

赖因霍尔德·黑希特

托马斯·克勒特克 京特·莱希纳

凯文·M·莱万多夫斯基

托马斯·卢赫特汉特

苏米塔·B·米特拉

约埃尔·D·奥克斯曼

维克托里安·A·拉塞尔

马库斯·瓦特曼

米夏埃尔·S·文德兰

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

A61K 6/00(2006.01)

A61K 6/08(2006.01)

(56) 对比文件

EP 0351076 A2, 1990.01.17, 说明书第 3 页
和实施例 1 至 3.

WO 0030591 A1, 2000.06.02, 说明书第 4 -
6、11、14、31、32 和实施例 10、11.

审查员 卢立明

权利要求书 2 页 说明书 40 页

(54) 发明名称

自蚀牙科组合物和方法

(57) 摘要

本发明涉及用作粘接牙科材料与牙齿结构表
面的粘合剂和 / 或牙科修复材料的牙科组合物。
在有效浸蚀牙齿结构表面的条件下,牙科组合物
优选被涂覆至牙齿结构表面上。

1. 如下物质用于制备自蚀非水性粘合剂的用途,所述自蚀非水性粘合剂用于将牙科材料粘接至牙齿结构,所述物质为:

带有酸官能团的烯键式不饱和化合物,
不带酸官能团的烯键式不饱和化合物,和
引发剂体系,

粘接的方法包括:

在使所述粘合剂有效地浸蚀所述牙齿结构表面的条件下,将自蚀非水性粘合剂涂覆至湿润的未浸蚀的牙齿结构表面上;

干燥所述牙齿结构表面以在其上形成第一粘合剂层;

任选在所述第一层上涂覆第二粘合剂以在其上形成第二粘合剂层,其中所述第二粘合剂与所述非水性粘合剂相同或不同;

任选将所述牙科材料涂覆至其上具有所述第一粘合剂层和任选的所述第二粘合剂层的牙齿结构表面上;和

在使所述牙科材料和所述牙齿结构间有效粘接的条件下,在涂覆所述牙科材料之前、过程中或之后,将所述粘合剂层中的至少一个硬化。

2. 如权利要求 1 的用途,其中所述的非水性粘合剂或者包括表面活性剂,或者基本上不含有机溶剂。

3. 如权利要求 1 的用途,其中所述非水性粘合剂包括非离子性表面活性剂,并且基本上不含有机溶剂。

4. 如权利要求 1 的用途,其中所述的牙科材料是牙科修复剂、正牙粘合剂或正牙用具。

5. 如权利要求 4 的用途,其中所述的正牙用具选自牙环、颊管、牙带、牙夹板、牙扣、舌固定器、舌杠、咬合器、用于连接 Herbst 用具的牙冠、与牙齿调节器一起使用的连接装置、与可除去用具一起使用的连接装置和其组合。

6. 如权利要求 4 的用途,其中所述的正牙用具用正牙粘合剂预涂覆。

7. 如权利要求 1 的用途,其中所述的牙齿结构表面是未切割的。

8. 如权利要求 1 的用途,其中使所述非水性粘合剂有效浸蚀的条件包括用涂覆器将所述非水性粘合剂涂覆至所述湿润的牙齿结构表面上,并在所述牙齿结构表面上摩擦所述粘合剂至少 3 秒。

9. 如权利要求 1 的用途,其中所述非水性粘合剂还包括填料。

10. 如权利要求 1 的用途,其中所述酸官能团包括羧酸官能团、磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团或其组合。

11. 如权利要求 10 的用途,其中所述非水性粘合剂还包括表面活性剂。

12. 如权利要求 11 的用途,其中所述表面活性剂是非离子性可聚合表面活性剂。

13. 一种粘合组合物,包括非水性牙科粘合剂和非离子表面活性剂,其中所述粘合组合物是自蚀性和非水性的。

14. 如权利要求 13 的粘合组合物,其中所述非水性牙科粘合剂包括带有酸官能团的烯键式不饱和化合物、不带酸官能团的烯键式不饱和化合物和引发剂体系。

15. 如权利要求 14 的粘合组合物,其中所述酸官能团包括羧酸官能团、磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团或其组合。

16. 如权利要求 13 的粘合组合物,其中所述的组合物还包括至少 40wt. %的填料。

17. 如权利要求 13 的粘合组合物,其中所述的非离子表面活性剂是包含可聚合基团的乙氧基化的烷基酚。

18. 如权利要求 13 的粘合组合物用于制备自蚀粘合组合物的用途,所述自蚀粘合组合物用于使牙科材料粘接至牙齿结构,粘接的方法包括:

在使所述粘合剂有效地浸蚀所述牙齿结构表面的条件下,将权利要求 13 所述的自蚀粘合组合物涂覆至牙齿结构表面;

干燥所述牙齿结构表面以在其上形成第一粘合剂层;

任选在所述第一层上涂覆第二粘合剂以在其上形成第二粘合剂层;

将牙科材料涂覆至其上具有所述第一粘合剂层和任选所述第二粘合剂层的牙齿结构表面上;和

在使所述牙科材料和所述牙齿结构间形成有效粘接的条件下,在涂覆所述牙科材料之前、过程中或之后,将所述粘合剂层中的至少一个硬化。

19. 如权利要求 13 的粘合组合物用于制备自蚀粘合组合物的用途,所述自蚀粘合组合物用于使正牙用具附着于牙齿,所述附着的方法包括:

将权利要求 13 所述的粘合组合物涂覆到正牙用具上;

在使所述自蚀粘合剂有效地浸蚀所述牙齿表面的条件下,将所述正牙用具涂覆到湿润的牙齿表面上;和

在使所述正牙用具和所述牙齿间有效形成粘接的条件下,硬化所述的自蚀粘合剂。

20. 如权利要求 18 的用途,其中所述的牙科材料是牙科修复剂、正牙粘合剂或正牙用具。

21. 如权利要求 19 或 20 的用途,其中所述的正牙用具选自牙环、颊管、牙带、牙夹板、牙扣、舌固定器、舌杠、咬合器、用于连接 Herbst 用具的牙冠、与牙齿调节器一起使用的连接装置、与可除去用具一起使用的连接装置和其组合。

22. 如权利要求 18 或 19 的用途,还包括将水性稀释剂涂覆到未浸蚀牙齿结构表面上,以提供湿润的未浸蚀牙齿结构表面,其中所述水性稀释剂包括酸敏感性染料、抗菌剂、水溶性单体、pH 调节剂、缓冲液、稳定剂、表面活性剂、氟阴离子、释氟剂或其组合。

23. 如权利要求 1 或 18 的用途,其中所述牙齿结构表面包括牙釉质、牙本质或牙骨质。

自蚀牙科组合物和方法

[0001] 本申请要求于 2003 年 8 月 12 日申请的美国临时申请 60/494,603 的优先权,在此引入其全部内容作为参考。

[0002] 背景

[0003] 包括龋齿、蛀牙本质或蛀牙釉质的牙齿结构的修复通常可通过相继将牙科粘合剂和牙科材料(例如,修复材料)涂覆到相应的牙齿结构上来实现。相似地,粘合剂也用于使牙科材料(例如,正牙用具,通常使用正牙粘合剂)与牙齿结构粘接。通常使用各种预处理方法来促进牙科粘合剂与牙本质或牙釉质的粘接。通常,这种预处理步骤包括浸蚀,例如,使用无机或有机酸,然后涂底物以提高牙结构与上层粘合剂间的粘接。

[0004] 不论是否将牙科修复剂(例如,固化或未固化的复合体如玻璃离子胶合剂,改进的玻璃离子胶合剂等;填料;密封剂;镶嵌物;裱贴物;牙冠;牙桥;等)或正牙用具应用至牙齿结构表面,浸蚀剂,底物和粘合剂通常都以分步方案应用。通常在这些步骤之间,使用一次或多次漂洗和干燥步骤。其结果是,牙科修复和应用正牙用具通常都涉及多步过程。

[0005] 例如,为简化常规修复和/或正牙过程,需要提供一种单一组合物,其可以完成浸蚀和涂底物。因此,需要一种自蚀底物,尤其是一种自蚀牙科底物,以改进粘合剂(例如,牙科粘合剂)对下表面(例如,牙齿结构,如牙本质,牙釉质,骨或其他硬组织)的粘接,并可以避免使用常规浸蚀后的漂洗和干燥步骤。此外,仍然需一种新的可用作自蚀粘合剂的组合物,即,在一次预处理步骤中使用而具有底物和浸蚀性能的粘合组合物。在其他牙科和正牙过程中,需要修复组合物(例如,填料和正牙粘合剂),其用作自粘合组合物(优选地,即整体耐贮存组合物),其能够粘接未处理的牙齿结构(即,未用浸蚀剂,底物或粘接剂预处理的)。本发明的优选实施方案满足了这些要求中的一些。

[0006] 发明概述

[0007] 现有牙科粘合剂通常按下列步骤应用:1) 用酸浸蚀牙齿;2) 在牙齿上涂底物;和3) 涂覆粘合剂并固化。在供应商近来提供的材料中,他们试图将两个步骤组合成一个步骤。一些供应商提供的材料中,将三个步骤组合成一个步骤。然而在一些情况下,牙科医生需要在使用前预混合各成分。在本发明一个实施方案中,公开了一个步骤的粘合法,其将所有三个步骤组合成一个步骤,而不需要牙科医生预混合粘合剂成分。

[0008] 提供一个步骤的粘合剂(即在一个步骤中浸蚀,涂底物和粘接)的一种方法是提供一种粘合剂,其具有1) 酸性成分,2) 能够有效地润湿牙齿结构的制剂,3) 离子化液体(即,促进酸性成分离子化的液体),通常是水,和4) 能够与牙科表面粘接的可聚合的化合物(通常是(甲基)丙烯酸酯)。然而,困难在于难于良好地混合水,酸性材料和甲基丙烯酸酯材料,因为在甲基丙烯酸酯材料存在下,水/酸离子化通常会产生甲基丙烯酸酯的水解分裂。现在技术中,酸性成分,水和甲基丙烯酸酯成分被分到至少两个单独的容器中以避免水解分裂。将两种单独的成分混合需要以特定比例充分混合以发挥作用。当材料没有被分进多个包装/瓶中时,材料通常没有足够的贮存稳定性,因此在牙科粘合剂的预期寿命内不能提供充分的粘接强度。

[0009] 在一个方面中,本发明提供使牙科材料与牙齿结构粘接的方法。这种牙齿结构表

面（例如，切割或未切割的）包括例如牙釉质，牙本质和牙骨质。示例性的牙科材料包括例如牙科修复剂，正牙粘合剂和正牙用具（例如，包括用固化或未固化的正牙粘合剂预涂覆的正牙用具）。

[0010] 在一个实施方案中，该方法包括：在使粘合剂有效地浸蚀牙齿结构表面的条件下，将自蚀非水性粘合剂涂覆至湿润未浸蚀的牙齿结构表面上；干燥牙齿结构表面，形成其上的第一粘合剂层；可选择地，在第一层上涂覆与非水性粘合剂相同或不同的第二粘合剂，形成其上的第二粘合剂层；将牙科材料涂覆至其上具有第一粘合剂层和可选择地有第二粘合剂层的牙齿结构表面上；和在使牙科材料和牙齿结构间有效地粘接的条件下，硬化至少一个粘合剂层。在一些实施方案中，该方法还包括将水性稀释剂涂覆至未浸蚀的牙齿结构表面上，以提供湿润未浸蚀的牙齿结构表面。优选地，在使牙科材料和牙齿结构间有效地形成粘接的至少 7MPa 条件下，在涂覆牙科材料之前、过程中或之后硬化至少一个粘合剂层。可选择地，非水性粘合剂包括表面活性剂（例如，非离子表面活性剂，可聚合的表面活性剂）。

[0011] 在另一个实施方案中，该方法包括：在使粘合剂有效地浸蚀牙齿结构表面的条件下，将自蚀非水性粘合剂涂覆至湿润牙齿结构表面上；其中非水性粘合剂基本上不含有机溶剂；干燥牙齿结构表面，形成其上的第一粘合剂层；可选择地，在第一层上涂覆第二粘合剂，形成其上的第二粘合剂层；将牙科材料涂覆至其上具有第一粘合剂层和可选择地有第二粘合剂层的牙齿结构表面上；并在使牙科材料和牙齿结构间有效地粘接的条件下，硬化至少一个粘合剂层。

[0012] 在另一个实施方案中，该方法包括：在使粘合剂有效地浸蚀牙齿结构表面的条件下，将自蚀非水性粘合剂涂覆至湿润牙齿结构表面上；其中非水性粘合剂包括表面活性剂；干燥牙齿结构表面，形成其上的第一粘合剂层；可选择地，在第一层上涂覆第二粘合剂，形成其上的第二粘合剂层；将牙科材料涂覆至其上具有第一粘合剂层和可选择地有第二粘合剂层的牙齿结构表面上；并在使牙科材料和牙齿结构间有效粘接的条件下，硬化至少一个粘合剂层。

[0013] 在另一个实施方案中，该方法包括：在使粘合剂有效地浸蚀牙齿结构表面的条件下，将自蚀非水性粘合剂涂覆至湿润牙齿结构表面上；干燥牙齿结构表面，形成其上的第一粘合剂层；在第一层上涂覆与自蚀非水性粘合剂相同的第二层，形成其上的第二粘合剂层；将牙科材料涂覆至其上具有第一粘合剂层和第二粘合剂层的牙齿结构表面上；并在使牙科材料和牙齿结构间有效地粘接的条件下，硬化至少一个粘合剂层。

[0014] 在另一个实施方案中，该方法包括：混合水性稀释剂与自蚀非水性粘合剂，形成混合物，其中稀释剂基本上由水或水与表面活性剂组成；在使混合物有效地浸蚀牙齿结构表面的条件下，将混合物涂覆至牙齿结构表面（例如，湿或干）上；干燥牙齿结构表面，形成其上的第一粘合剂层；可选择地，在第一层上涂覆第二粘合剂，在牙齿结构表面上形成第二粘合剂层；将牙科材料涂覆至其上具有第一粘合剂层和可选择地有第二粘合剂层的牙齿结构表面上；并在使牙科材料和牙齿结构间有效地粘接的条件下，硬化至少一个粘合剂层。

[0015] 在另一个实施方案中，该方法包括：混合水性稀释剂与自蚀非水性粘合剂，形成自蚀混合物，其中稀释剂包括水和表面活性剂；在使混合物有效地浸蚀牙齿结构表面的条件下，将混合物涂覆至牙齿结构表面上；干燥牙齿结构表面，形成其上的第一粘合剂层；可选择地，在第一层上涂覆第二粘合剂，在牙齿结构表面上形成第二粘合剂层；将牙科材料涂覆

至其上具有第一粘合剂层和可选择地有第二粘合剂层的牙齿结构表面上；并在使牙科材料和牙齿结构间有效地粘接的条件下，硬化至少一个粘合剂层。

[0016] 在另一个方面中，本发明提供一种粘合组合物，和使用粘合组合物的方法。该粘合组合物包括非水性牙科粘合剂和非离子表面活性剂，其中该粘合组合物是自蚀和非水性的。可选择地，该粘合组合物基本上不含有机溶剂。通常，非水性牙科粘合剂包括带有酸官能团的烯键式不饱和化合物，不带酸官能团的烯键式不饱和化合物，和引发剂体系。可选择地，该非水性牙科粘合剂还包括填料。

[0017] 在一个方面中，本发明提供一种粘合组合物，其包括：带有酸官能团的烯键式不饱和化合物；不带酸官能团的烯键式不饱和化合物；引发剂体系；和水，其中该组合物是自蚀油包水乳液（例如，微乳液）。可选择地，该粘合组合物还包括表面活性剂（例如，非离子表面活性剂和 / 或可聚合的表面活性剂，其也可以是带有酸官能团的烯键式不饱和化合物）和 / 或填料。在一些实施方案中，该组合物包括反微胞（inversemicelles）。在一些实施方案中，该组合物包括小于 30wt. % 的水。优选地，乳液是物理和 / 或化学稳定的。

[0018] 在另一个方面中，本发明提供粘接牙科材料与牙齿结构的方法。这种牙齿结构的表面（例如，切割或未切割，浸蚀或未浸蚀）包括例如牙釉质，牙本质和牙骨质。示例性的牙科材料包括例如牙科修复剂，正牙粘合剂和正牙用具（例如，包括用固化或未固化的正牙粘合剂预涂覆的正牙用具）。

[0019] 该方法包括：在使粘合剂有效地浸蚀牙齿结构表面的条件下，将所述自蚀粘合组合物涂覆至牙齿结构表面上；干燥牙齿结构表面，形成其上的第一粘合剂层；可选择地在第一层上涂覆与自蚀粘合组合物相同或不同的所述第二粘合剂，形成其上的第二粘合剂层；将牙科材料涂覆至其上具有第一粘合剂层和可选择地有第二粘合剂层的牙齿结构表面上；并在使牙科材料和牙齿结构间有效地粘接的条件下，在涂覆牙科材料之前、过程中或之后硬化至少一个粘合剂层。

[0020] 在另一个方面中，本发明提供粘接正牙用具与牙齿的方法。示例性的正牙用具包括例如牙环，颊管，牙带，牙夹板，牙扣，舌固定器，舌杠，咬合器，用于连接 Herbst 用具的牙冠，与牙齿调节器一起使用的连接装置，与可除去用具一起使用的连接装置，和其组合。

[0021] 在一个实施方案中，该方法包括：在使粘合组合物有效地浸蚀牙齿表面的条件下，将所述粘合组合物涂覆至湿润牙齿表面；将正牙用具应用至其上涂覆有粘合组合物的牙齿表面上；并在使正牙用具和牙齿间有效地粘接的条件下，硬化该粘合组合物。

[0022] 在另一个实施方案中，该方法包括：在使粘合组合物有效地浸蚀牙齿表面的条件下，将其上具有所述粘合组合物的正牙用具应用至牙齿表面上；并在使正牙用具和牙齿间有效地粘接的条件下，硬化该粘合组合物。在一些实施方案中，所述粘合组合物可被涂覆至该正牙用具，以提供其上具有该粘合组合物的正牙用具。可选择地，其上具有该粘合组合物的正牙用具是预涂覆的正牙用具。

[0023] 在一个方面中，本发明提供修复牙齿结构的方法。这种牙齿结构的表面（例如，切割或未切割）包括例如牙釉质，牙本质和牙骨质。示例性的牙科材料包括例如牙科修复剂，正牙粘合剂和正牙用具（例如，包括用固化或未固化的正牙粘合剂预涂覆的正牙用具）。

[0024] 该方法包括：将非水性自粘合组合物涂覆至湿润未浸蚀的牙齿结构表面；并在使硬化的组合物和牙齿结构间有效粘接的优选至少 7Mpa 的条件下，硬化非水性自粘合组合

物。在一些实施方案中,该方法还包括将水性稀释剂涂覆至未浸蚀的牙齿结构表面,以提供湿润未浸蚀的牙齿结构表面。通常,该非水性自粘合组合物包括带有酸官能团的烯键式不饱和化合物,不带酸官能团的烯键式不饱和化合物,填料和引发剂体系。可选择地,该非水性自粘合组合物包括至少 40wt. % 的填料。

[0025] 在另一个方面中,本发明提供一种牙科组合物,其包括:带有酸官能团的烯键式不饱和化合物;不带酸官能团的烯键式不饱和化合物;引发剂体系;非离子表面活性剂(例如,可聚合的表面活性剂);和填料;其中该牙科组合物是自粘合和非水性的。在一些实施方案中,该组合物包括至少 40wt. % 的填料。在一些实施方案中,该组合物是正牙粘合剂,可选择地其是预涂覆的正牙用具。

[0026] 在另一个方面中,本发明提供粘接正牙用具与牙齿的方法。示例性的正牙用具包括牙环,颊管,牙带,牙夹板,牙扣,舌固定器,舌杠,咬合器,用于连接 Herbst 用具的牙冠,与牙齿调节器一起使用的连接装置,与可除去用具一起使用的连接装置,和其组合。

[0027] 在一个实施方案中,该方法包括:在使自粘合组合物有效地浸蚀牙齿表面的条件下,将非水性自粘合组合物涂覆至湿润牙齿表面;将正牙用具应用至其上具有自粘合组合物的牙齿表面;并在使正牙用具和牙齿间有效地粘接的条件下,硬化自粘合组合物,其中该非水性自粘合组合物包括:带有酸官能团的烯键式不饱和化合物;不带酸官能团的烯键式不饱和化合物;引发剂体系;和至少 40wt. % 的填料。可选择地,该自粘合组合物还包括表面活性剂。

[0028] 在另一个实施方案中,该方法包括:在使自粘合组合物有效地浸蚀牙齿表面的条件下,将其上具有非水性自粘合组合物的正牙用具应用至湿润牙齿表面;并在使正牙用具和牙齿间有效地粘接的条件下,硬化自粘合组合物,其中该非水性自粘合组合物包括:带有酸官能团的烯键式不饱和化合物;不带酸官能团的烯键式不饱和化合物;引发剂体系;和至少 40wt. % 的填料。可选择地,该自粘合组合物还包括表面活性剂。在一些实施方案中,该方法还包括将非水性自粘合组合物涂覆至正牙用具,以提供其上具有非水性自粘合组合物的正牙用具。可选择地,其上具有非水性自粘合组合物的正牙用具是预涂覆的正牙用具。

[0029] 定义

[0030] 本文中,"粘合剂"或"牙科粘合剂"指牙齿结构(例如,牙齿)预处理所用的组合物,从而将"牙科材料"(例如,"修复材料",正牙用具(例如,牙环),或"正牙粘合剂")连接到牙齿结构上。"正牙粘合剂"指一种高度(通常大于 40wt. %)填充的组合物(与"牙科粘合剂"相比,更相似于"修复材料"),用于使正牙用具与牙齿结构(例如,牙齿)的表面连接。通常,牙齿结构表面被预处理,例如,通过浸蚀,涂底物,和/或涂覆粘合剂以增强"正牙粘合剂"与牙齿结构表面的粘合。

[0031] 本文中,"非水性"组合物(例如,粘合剂)指其中不加入水作为成分的组合物。然而,在组合物其他成分中可以有外来的水,但是水总量对非水性组合物的稳定性(例如,贮存期)没有不利的影响。按非水性组合物的总重计,非水性组合物优选包括小于 1wt. %,更优选小于 0.5wt. %,和最优选小于 0.1wt. % 的水。

[0032] 本文中,"基本上没有"有机溶剂指组合物包括按重量计小于 10% (优选小于 5%,更优选小于 1%) 的有机溶剂。本文中,有机溶剂指能够增溶(溶解,易混合等)组合物中其他成分的有机化合物。常用的有机溶剂通常其分子量小于 100 克/摩尔。

[0033] 本文中，“自蚀”组合物指在没有用浸蚀剂预处理牙齿结构表面的情况下，可以与牙齿结构表面粘接的组合物。优选地，自蚀组合物也可以用作自底物，其中不使用单独的浸蚀剂或底物。

[0034] 本文中，“自粘合剂”组合物指在没有用底物或粘接剂预处理牙齿结构表面的情况下，能够与牙齿结构表面粘接的组合物。优选地，自粘合组合物也是一种不使用单独浸蚀剂的自蚀组合物。

[0035] 本文中，“硬化”或“固化”组合物可以交换使用，指聚合和 / 或交联反应，包括例如涉及到组合物中所含的一种或多种材料的光聚合反应和化学聚合技术（例如，形成可有效地聚合烯键式不饱和化合物的自由基的离子反应或化学反应）。

[0036] 本文中，“牙齿结构表面”指牙齿结构（例如，牙釉质，牙本质和牙骨质）和骨。

[0037] 本文中，“未切割”牙齿结构表面指未经切割，研磨，钻孔等处理的牙齿结构表面。

[0038] 本文中，“未处理”牙齿结构表面指在应用本发明的自蚀粘合剂或自粘合组合物之前，未用浸蚀剂，底物或粘接剂处理的牙齿或骨表面。

[0039] 本文中，“未浸蚀”牙齿结构表面指在应用本发明的自蚀粘合剂或自粘合组合物之前，未用浸蚀剂处理的牙齿或骨表面。

[0040] 本文中，“浸蚀剂”指能够完全或部分溶解（即，浸蚀）牙齿结构表面的酸性组合物。浸蚀效果可以通过人肉眼和 / 或检测仪器（例如，使用光显微镜）来观察。通常，浸蚀剂涂覆至牙齿结构表面约 10 ~ 30 秒。

[0041] 本文中，“湿”牙齿结构表面指存在人肉眼可观察到的水性液体（例如，水或唾液）时的牙齿结构表面。

[0042] 本文中，“干”牙齿结构表面指已被干燥（例如，空气干燥）并且不存在可观察到的水的牙齿结构表面。

[0043] 本文中，“牙科材料”指可以与牙齿结构表面粘接的材料，包括例如牙科修复剂，正牙用具和 / 或正牙粘合剂。

[0044] 本文中，“水包油”乳液指其中水形成连续相而油是不连续液滴的水包油混合物。

[0045] 本文中，“油包水”乳液指其中油形成连续相而水是不连续液滴的油包水混合物。可以根据实施例部分所述的方法使用电乳液测试仪区分油包水乳液和水包油乳液。水包油乳液的电阻相对较低，可以导电，因为水形成外部或连续相，而油包水乳液不导电，或导电极差。

[0046] 本文中，油包水乳液中的“油相”指制剂中超过其在水相中溶解度极限的所有成分；这些通常是在蒸馏水中溶解度小于 1% 的物质，然而，水相成分如盐可以降低某些油的溶解度，从而分配进油相中。

[0047] 本文中，油包水乳液中的“水相”指存在的水和水可溶解的任何成分，即，没有超过其在水中溶解度极限的成分。

[0048] 本文中，“物理稳定的”乳液指根据实施例部分所述的乳液稳定性测试方案，在一次（优选二次，更优选三次）的冷冻 / 解冻 / 离心循环后，乳液中没有观察到水分离。

[0049] 本文中，“化学稳定的”组合物指在室温下贮存期至少 1 年，优选至少 2 年的组

合物。自粘合组合物的贮存期通常通过测定当老化的组合物与牙齿结构表面粘接时,老化的组合物是否能够提供可接受的粘接强度来测量。

[0050] 本文中,“表面活性剂”指可以改变表面性能(例如,降低表面张力)的表面活性试剂,包括通常称为“润湿剂”的表面活性试剂。

[0051] 本文中,“(甲基)丙烯酰基”是一种简化术语,指“丙烯酰基”和/或“甲基丙烯酰基”。例如,“(甲基)丙烯酰氧基”是一种简化术语,指丙烯酰氧基(即, $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{O}-$)和/或甲基丙烯酰氧基(即, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}-$)。

[0052] 本文中,除非另有所指,“一个(a)”或“一个(an)”指“至少一个”或“一个或多个”。

[0053] 示例性实施方案详细说明

[0054] 本发明的组合物用于处理硬表面,优选硬组织,如牙本质,牙釉质和骨。本发明的组合物特别适用于浸蚀,优选浸蚀或涂覆至少一种牙齿结构(例如,牙本质,牙釉质或骨)。本发明的组合物可以与表层粘合剂(例如,牙科粘合剂)一起使用,但它们更优选用作粘合剂(即,自蚀粘合剂)。在一些实施方案中,本发明的组合物也可用作表层粘合剂。在一些其他实施方案中,本发明的组合物可用作修复材料(例如,填料),而不需要浸蚀剂,底物或粘合剂。

[0055] 在一个步骤中浸蚀和涂覆表面的组合物可以避免常规浸蚀后的漂洗和干燥步骤。然后将粘合剂涂覆在浸蚀和打底的表面上。在某些优选的实施方案中,组合物是自蚀粘合剂。即,它们通常在一个步骤中浸蚀并通常涂覆表面,并用作粘合剂。

[0056] 这种自蚀底物和自蚀粘合组合物通常通过混合可聚合的成分(例如带有酸官能团的烯键式不饱和化合物和不带酸官能团的烯键式不饱和化合物)和引发剂体系。参见,例如,与本申请同一天提交的美国申请,_____(代理机构卷号 58944US004,题目是“SELF-ETCHING DENTAL COMPOSITIONS AND METHODS”);与本申请同一天提交的美国申请,_____(代理机构卷号 58944US005,题目是“SELF-ETCHING EMULSION DENTAL COMPOSITIONS AND METHODS”);和与本申请同一天提交的美国申请,_____(代理机构卷号 58944US006,题目是“SELF-ADHESIVE DENTAL COMPOSITIONS AND METHODS”)。通常,选择可聚合的成分会使组合物具有所需的浸蚀,涂覆,粘合和/或修复性能。通常,选择可聚合的成分和可选择的其他成分以使硬-表面处理组合物具有浸蚀,涂覆,粘合和/或修复性能对于牙科材料制剂领域的技术人员是公知的。本文讨论用于这些组合物,牙科粘合剂和牙科修复剂中适合的可聚合的成分。

[0057] 本发明的组合物可用于促进牙科材料与牙齿结构的粘接。示例性的牙科材料包括但不限于牙科修复剂,正牙用具和正牙粘合剂。本发明的组合物可以是牙科修复剂或正牙粘合剂。牙科修复剂包括例如复合体,填料,密封剂,镶嵌物,裱贴物,牙冠和牙桥。正牙用具包括例如牙环;颊管;牙带;牙夹板;牙扣;舌固定器;舌杠;咬合器;用于连接 Herbst 用具的牙冠;与牙齿调节器一起使用的连接装置和其他移动用具,例如在美国专利 6,309,215(Miller 等人)和 2004 年 6 月 10 日提交的未决美国专利申请 10/865,649(Cinader 等人)中公开的那些;和能够改变或固定牙齿位置的其他装置。正牙用具可选择地用正牙粘合剂预涂覆。正牙粘合剂可以是未固化的或固化的(例如,在直接粘接方法中所用的)。

[0058] 在一些实施方案中,在涂覆牙科材料之前硬化组合物(例如,通过常规光聚合和/或化学聚合技术聚合)。在其他实施方案中,在涂覆牙科材料之后硬化组合物(例如,通过常规光聚合和/或化学聚合技术聚合)。如果组合物能够被配制成促进牙釉质和牙本质的粘接,那么是有意义的。如果组合物能够被配制成用作牙釉质和牙本质的浸蚀剂,底物和粘合剂,那么是特别有意义的。如果组合物能够被配制成用作牙釉质和牙本质的浸蚀剂,底物,粘合剂和修复材料(或正牙粘合剂),那么也是特别有意义的。

[0059] 可用作本发明方法中的牙科材料和牙科粘合组合物的适当可光聚合的组合物可包括环氧树脂(其含有阳离子活性环氧基团),乙烯基醚树脂(其含有阳离子活性乙烯基醚基团),烯键式不饱和化合物(其含有自由基活性不饱和基团,例如,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯),和其组合。在单一化合物中同时含有阳离子活性官能团和自由基活性官能团的可聚合材料也是适合的。实例包括环氧官能化的(甲基)丙烯酸酯。

[0060] 本发明的组合物可选择地包括填料,表面活性剂,溶剂和其他添加剂。其中所述各成分的多种组合也可用于本发明的组合物。

[0061] 本发明的某些优选非水性组合物(优选地,粘合剂)(即,组合物中包括小于1wt. %的水)其化学稳定性得以提高。即,它们例如在室温下的贮存稳定性为至少1年,优选至少2年。此外,这种非水性组合物(优选地,粘合剂)可直接涂覆到湿润牙齿结构表面(优选地,牙齿表面)上。可选择地,在涂覆至湿或干牙齿结构表面(优选地,牙齿表面)上之前,优选的非水性组合物(优选地,粘合剂)可以与稀释剂(例如,水或水与表面活性剂的组合)混合(例如,在刷头上)。

[0062] 本发明某些优选的水性基组合物(优选地,粘合剂)(即,在组合物中包括水)是油包水基乳液,优选微乳液。优选地,油包水基乳液具有适合的化学(优选地,水解)稳定性。即,它们例如在室温下的贮存稳定性为至少1年,优选至少2年。此外,在涂覆至牙齿结构的表面之前,优选的组合物不需要任何预混合步骤。

[0063] 某些优选的油包水乳液也是物理稳定的。即,根据实施例部分所述的乳液稳定性测试方案,在一次(优选二次,更优选三次)的冷冻/解冻/离心循环后,乳液中没有观察到水分离。

[0064] 带有酸官能团的烯键式不饱和化合物

[0065] 本文中,带有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括具有烯键不饱和键及酸和/或酸前体官能团的单体,低聚物和聚合物。酸前体官能团包括例如酸酐,酰卤和焦磷酸酯。

[0066] 带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,如甘油磷酸酯单(甲基)丙烯酸酯,甘油磷酸酯二(甲基)丙烯酸酯,羟乙基(甲基)丙烯酸酯(例如,HEMA)磷酸酯,双((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯,((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸酯,双((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸酯,双((甲基)丙烯酰氧基)丙氧基磷酸酯,(甲基)丙烯酰氧基己基磷酸酯,双((甲基)丙烯酰氧基己基)磷酸酯,(甲基)丙烯酰氧基辛基磷酸酯,双((甲基)丙烯酰氧基辛基)磷酸酯,(甲基)丙烯酰氧基癸基磷酸酯,双((甲基)丙烯酰氧基癸基)磷酸酯,己内酯甲基丙烯酸酯磷酸酯,柠檬酸二或三甲基丙烯酸酯,聚(甲基)丙烯酸酯的低聚马来酸,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)丙烯酸酯化的多羧基-多磷酸,聚(甲基)丙烯酸酯化的多氯磷酸,聚(甲基)丙烯酸酯化的多磺酸酯,聚(甲基)丙烯酸酯化的多硼酸

等,它们可用作可硬化树脂体系中的成分。也可以使用不饱和碳酸如(甲基)丙烯酸,芳香(甲基)丙烯酸酯化的酸(例如,甲基丙烯酸酯化的苯三甲酸)和其酸酐的单体,低聚物和聚合物。本发明某些优选的组合物包括具有至少一个P-OH部分的带有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0067] 这些化合物中的某些例如可以作为(甲基)丙烯酸异氰酸酯基烷基酯和羧酸的反应产物得到。其他具有酸官能团和烯键式不饱和成分的化合物公开在美国专利4,872,936(Engelbrecht)和5,130,347(Mitra)中。可以使用各种既含有烯键式不饱和键又含酸部分的化合物。需要时可以使用这类化合物的混合物。

[0068] 其他带有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括例如可聚合的双膦酸,公开在例如2002年12月30日提交的美国临时申请60/437,106中;AA:ITA:IEM(通过使AA:ITA共聚物与充分的甲基丙烯酸2-异氰酸酯基乙基酯反应,将共聚物的部分酸基团转化成悬挂的甲基丙烯酸酯基团,而得到的带有悬挂甲基丙烯酸酯的丙烯酸:衣康酸的共聚物,例如,公开在美国专利5,130,347(Mitra)的实施例11中);和美国专利4,259,075(Yamauchi等人),4,499,251(Omura等人),4,537,940(Omura等人),4,539,382(Omura等人),5,530,038(Yamamoto等人),6,458,868(Okada等人),和欧洲专利申请公开EP712,622(Tokuyama Corp.)和EP1,051,961(Kuraray Co., Ltd.)中所述的那些。

[0069] 本发明的组合物也包括带有酸官能团的烯键式不饱和化合物的组合物,例如,公开在与本申请同一天提交的美国临时申请,_____ (代理机构卷号60035US002,题目是"SELF-ADHESIVE COMPOSITIONS INCLUDING A PLURALITY OF ACIDIC COMPOUNDS")。

[0070] 优选地,按未充填的组合物总重计,本发明的组合物包括至少1wt.%,更优选至少3wt.%,和最优选至少5wt.%的带有酸官能团的烯键式不饱和化合物。优选地,按未充填的组合物总重计,本发明的组合物包括至多80wt.%,更优选至多70wt.%和最优选至多60wt.%的带有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0071] 不带酸官能团的烯键式不饱和化合物

[0072] 本发明的组合物除了带有酸官能团的烯键式不饱和化合物之外,也包括一种或多种可聚合的成分,从而形成可硬化的组合物。可聚合的成分可以是单体,低聚物或聚合物。

[0073] 在某些实施方案中,组合物是可光聚合的,即,组合物含有可光聚合的成分和光引发剂(即,光引发剂体系),从而在用光化射线照射时引发组合物的聚合(或硬化)。这种可光聚合的组合物可以是自由基可聚合的。

[0074] 在某些实施方案中,组合物是化学可聚合的,即,组合物含有化学可聚合的成分和化学引发剂(即,引发剂体系),从而未用光化射线照射就能聚合,固化或硬化组合物。这种化学可聚合的组合物有时称作"自固化"组合物,可以包括玻璃离子胶合剂,树脂-改进的玻璃离子胶合剂,氧化还原固化体系,和其组合。

[0075] 优选地,按未充填的组合物总重计,本发明的组合物包括至少5wt.%,更优选至少10wt.%,和最优选至少15wt.%的不带酸官能团的烯键式不饱和化合物。优选地,按未充填的组合物总重计,本发明的组合物包括至多95wt.%,更优选至多90wt.%,和最优选至多80wt.%的不带酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0076] 可光聚合的组合物

[0077] 适合的可光聚合的组合物可以包括可光聚合的成分(例如,化合物),它们包括烯

键式不饱和化合物（其含有自由基活性不饱和基团）。适用的烯键式不饱和化合物的实例包括丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，羟基官能化的丙烯酸酯，羟基官能化的甲基丙烯酸酯，和其组合。

[0078] 可光聚合的组合物可以包括具有自由基活性官能团的化合物，它们包括具有一种或多种烯键式不饱和基团的单体，低聚物和聚合物。适合的化合物含有至少一个烯键式不饱和键，并能够发生加成聚合。这种自由基可聚合的化合物包括单-，二-或聚-(甲基)丙烯酸酯（即，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯），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，丙烯酸硬脂基酯，丙烯酸烯丙基酯，三丙烯酸甘油酯，二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸二乙二醇酯，二甲基丙烯酸三乙二醇酯，二(甲基)丙烯酸1,3-丙二醇酯，三丙烯酸三羟甲基丙烷酯，三甲基丙烯酸1,2,4-丁三醇酯，二丙烯酸1,4-环己二醇酯，四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯，六丙烯酸山梨糖醇酯，(甲基)丙烯酸四氢呋喃甲基酯，双[1-(2-丙烯酰氧基)]-p-乙氧基苯基二甲基甲烷，双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-p-丙氧基苯基二甲基甲烷，二(甲基)丙烯酸乙氧基化的双酚A酯，和三羟乙基-异氰尿酸酯三甲基丙烯酸酯；(甲基)丙烯酰胺类（即，丙烯酰胺类和甲基丙烯酰胺类），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；氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇的双-(甲基)丙烯酸酯（优选分子量为200-500），丙烯酸酯单体的可共聚混合物，如公开在美国专利4,652,274(Boettcher等人)中的那些，丙烯酸酯的低聚物，如公开在美国专利4,642,126(Zador等人)中的那些，和聚(烯键式不饱和)氨基甲酰基异氰尿酸酯，如公开在美国专利4,648,843(Mitra)中的那些；和乙烯基化合物，如苯乙烯，邻苯二甲酸二烯丙基酯，琥珀酸二乙烯基酯，己二酸二乙烯基酯和邻苯二甲酸二乙烯基酯。其他适合的自由基可聚合的化合物包括硅氧烷官能化的(甲基)丙烯酸酯，例如，公开在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，和氟聚物官能化的(甲基)丙烯酸酯，例如，公开在美国专利5,076,844(Fock等人)，美国专利4,356,296(Griffith等人)，EP-0373384(Wagenknecht等人)，EP-0201031(Reiners等人)，和EP-0201778(Reiners等人)中。需要时可以使用两种或多种自由基可聚合的化合物的混合物。

[0079] 可聚合的成分在一个分子中也可以含有羟基和自由基活性的官能团。这种材料的实例包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯，如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丙基酯；甘油单-或二-(甲基)丙烯酸酯；三羟甲基丙烷单-或二-(甲基)丙烯酸酯；季戊四醇单-，二-，和三-(甲基)丙烯酸酯；山梨糖醇单-，二-，三-，四-，或五-(甲基)丙烯酸酯；和2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。适合的烯键式不饱和化合物也可从各种商业源得到，如Sigma-Aldrich, St. Louis。需要时可以使用烯键式不饱和化合物的混合物。

[0080] 优选的可光聚合的成分包括PEGDMA(二甲基丙烯酸聚乙二醇酯，分子量约400)，bisGMA，UDMA(氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯)，GDMA(二甲基丙烯酸甘油酯)，TEGDMA(二甲基丙烯酸三乙二醇酯)，公开在美国专利6,030,606(Holmes)中的bisEMA6，和NPGDMA(新戊二醇二甲基丙烯酸酯)。需要时可以使用可聚合成分的各种组合。

[0081] 适用于聚合自由基可光聚合的组合物光引发剂（即，包括一种或多种化合物的

光引发剂体系)包括二元和三元体系。常用三元光引发剂包括碘盐,光敏剂和美国专利 5,545,676(Palazzotto 等人)中所述的电子给体化合物。优选的碘盐是二芳基碘盐,例如,氯化二苯基碘,六氟磷酸二苯基碘,四氟硼酸二苯基碘和四(五氟苯基)硼酸甲苯基枯基碘。优选的光敏剂是单酮和二酮,它们可吸收 400nm ~ 520nm(优选地,450nm ~ 500nm)内的一些光。更优选的化合物是 α -二酮,它们可吸收 400nm ~ 520nm(更优选,450 ~ 500nm)内的一些光。优选的化合物是樟脑酮,苯偶酰,糠偶酰,3,3,6,6-四甲基环己二酮,菲醌,1-苯基-1,2-丙烷二酮和其他 1-芳基-2-烷基-1,2-乙烷二酮,和环 α -二酮。最优选的是樟脑酮。优选的电子给体化合物包括取代的胺,例如,乙基二甲基氨基苯甲酸酯。用于光聚合阳离子可聚合树脂的其他适合的三元光引发剂体系公开在例如美国专利公开 2003/0166737(Dede 等人)中。

[0082] 用于聚合自由基可光聚合组合物的其他适合的光引发剂包括磷氧化物,通常其功能波长为 380nm ~ 1200nm。优选的功能波长为 380nm ~ 450nm 的磷氧化物自由基引发剂是酰基和二酰基磷氧化物,如公开在美国专利 4,298,738(Lechtken 等人),4,324,744(Lechtken 等人),4,385,109(Lechtken 等人),4,710,523(Lechtken 等人),和 4,737,593(Ellrich 等人),6,251,963(Kohler 等人);和 EP 申请 0173567A2(Ying)中的那些。

[0083] 当用大于 380nm ~ 450nm 的波长照射时能够自由基引发的商业上可得到的磷氧化物光引发剂包括双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基磷氧化物(IRGACURE 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY),双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)磷氧化物(CGI 403, Ciba Specialty Chemicals),双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮按重量计 25 : 75 的混合物(IRGACURE 1700, Ciba Specialty Chemicals),双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基磷氧化物和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮按重量计 1 : 1 的混合物(DAROCUR 4265, Ciba Specialty Chemicals),和乙基 2,4,6-三甲基苄基苯基亚膦酸酯(LUCIRIN LR8893X, BASF Corp., Charlotte, NC)。

[0084] 通常,磷氧化物引发剂在可光聚合组合物中以催化有效量存在,如按组合物总重计为 0.1wt. % ~ 5.0wt. %。

[0085] 三元胺还原剂可与酰基磷氧化物一起使用。本发明所用的示例性三元胺包括乙基 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸酯和 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯。如果有胺还原剂,那么按组合物总重计,其在可光聚合组合物中的量为 0.1wt. % ~ 5.0wt. %。其他引发剂的适用量对于本领域所属技术人员是公知的。

[0086] 化学可聚合的组合物

[0087] 化学可聚合的组合物可以包括氧化还原固化体系,它们包括可聚合成分(例如,烯键式不饱和和可聚合的成分)和氧化还原剂,氧化还原剂包括氧化剂和还原剂。适用于本发明中的适当可聚合成分,氧化还原剂,可选择的酸-官能化成分,和可选择的填料公开在美国专利公开 2003/0166740(Mitra 等人)和 2003/0195273(Mitra 等人)中。

[0088] 还原剂和氧化剂应该彼此反应或协作产生能够引发树脂体系(例如,烯键式不饱和和成分)聚合的自由基。这种固化是暗反应,即不依赖于光,并能够在没有光的情况下进行。还原剂和氧化剂优选具有足够的贮存稳定性,并且不会发生不希望的变色,从而使得它

们可以在常见牙科条件下贮存和使用。它们应该能够与树脂体系充分混合（并优选是水可溶的），从而能够在可聚合组合物的其他成分中易于溶解（并且防止分离）。

[0089] 有用的还原剂包括抗坏血酸，抗坏血酸衍生物和美国专利 5, 501, 727 (Wang 等人) 中所述的金属配合抗坏血酸化合物；胺，特别是叔胺，如 4-叔丁基二甲基苯胺；芳香亚磺酸盐，如 p-甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐；硫脲，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；和其混合物。其他次级还原剂可以包括氯化钴(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盐阴离子的盐，和其混合物。优选地，还原剂是胺。

[0090] 适合的氧化剂对于本领域所属技术人员而言也是熟悉的，包括但不限于过硫酸和其盐，如钠，钾，铵，铯和烷基铵盐。其他氧化剂包括过氧化物，如苯甲酰基过氧化物，氢过氧化物，如枯基氢过氧化物，叔丁基氢过氧化物和戊基氢过氧化物，及过渡金属的盐，如氯化钴(III)，氯化铁，硫酸铈(IV)，过硼酸和其盐，高锰酸和其盐，过磷酸和其盐，和其混合物。

[0091] 需要时可以使用多于一种氧化剂或多于一种还原剂。也可以加入少量过渡金属化合物以加速氧化还原固化的速率。在一些实施方案中，优选的是包括次级离子盐，以增强可聚合组合物的稳定性，这公开在美国专利公开 2003/0195273 (Mitra 等人) 中。

[0092] 还原剂和氧化剂的存在量需足以允许足够的自由基反应速率。这可通过混合除了可任选的填料之外的可聚合组合物的所有成分，并观察是否得到硬化的物质来分析。

[0093] 优选地，按可聚合组合物的成分总重计（包括水），还原剂存在量为至少 0.01wt. %，更优选至少 0.1wt. %。优选地，按可聚合组合物的成分总重计（包括水），还原剂存在量不大于 10wt. %，更优选不大于 5wt. %。

[0094] 优选地，按可聚合组合物的成分总重计（包括水），氧化剂存在量为至少 0.01wt. %，更优选至少 0.10wt. %。优选地，按可聚合组合物的成分总重计（包括水），氧化剂存在量不大于 10wt. %，更优选不大于 5wt. %。

[0095] 还原剂或氧化剂可以按美国专利 5, 154, 762 (Mitra 等人) 所述的进行微封装。这通常会增强可聚合组合物的贮存稳定性，并在需要时可将还原剂和氧化剂包装在一起。例如，通过适当地选择密封剂，氧化剂和还原剂可以与酸官能化的成分和可任选的填料混合，并保持在贮存稳定态。同样，通过适当地选择水不溶密封剂，还原剂和氧化剂可以与 FAS 玻璃和水混合，并保持在贮存稳定态。

[0096] 氧化还原固化体系可以与其他固化体系混合，例如，与美国专利 5, 154, 762 (Mitra 等人) 中所述的可光聚合的组合物混合。

[0097] 表面活性剂

[0098] 本发明组合物和方法中所用的表面活性剂包括例如非离子表面活性剂，阳离子表面活性剂，阴离子表面活性剂，和其组合。本发明组合物和方法中所用的表面活性剂包括不可聚合和可聚合的表面活性剂。

[0099] 不可聚合的非离子表面活性剂对于本领域技术人员而言是公知的。示例性的不可聚合的非离子表面活性剂包括例如聚氧乙烯醇 (BRIJ 系列)，聚氧乙烯酸 (MYRJ 系列)，聚氧乙烯脂肪酸 (TWEEN 系列)，山梨糖醇酐脂肪酸酯 (SPAN 系列)，醇乙氧基化物 (RHODASURF 系列)，壬基酚芳香乙氧基化物 (IGEPAL 系列) 等。

[0100] 有用的可聚合非离子表面活性剂通常具有可聚合的基团，如烯键式不饱和基团，

例如,苯乙炔基和烯丙基,及(甲基)丙烯酸酯化合物,如甲基丙烯酸羟乙酯,甲基丙烯酸羟丙酯,二甲基丙烯酸甘油酯,三丙烯酸季戊四醇酯等,它们(例如,通过氨基甲酸酯键)与烷基(例如,己基,环己基,戊基或辛基)或聚乙二醇链连接。甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯部分(下面写作(甲基)丙烯酸酯)与烷基部分一起形成非极性疏水端,而聚乙二醇链形成极性亲水端。通过改变(甲基)丙烯酸酯基团的数量和聚乙二醇或链的长度或数量,可以制得具有各种性能的表面活性剂。除了(甲基)丙烯酸酯基团外,需要时,也可以加入其他非极性基团如脂肪酸,从而提供更多的疏水端。需要时聚乙二醇链还可被分成几个短链。

[0101] 有用的可聚合非离子表面活性剂对于本领域技术人员而言是公知的,包括例如可聚合非离子表面活性剂,以商品名 NOIGEN RN-10, NOIGEN RN-20, 和 NOIGEN RN-50 从 DAI-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd., Japan (William H. Minkema, MINK Inc., Plymouth, MN) 得到。其他适合的可聚合非离子表面活性剂包括例如美国专利 6,387,982 (Blackwell) 中所公开的那些。

[0102] 可聚合阴离子表面活性剂对于本领域技术人员而言是公知的,包括例如美国专利 4,814,514 (Yokota 等人), 4,939,283 (Yokota 等人), 5,324,862 (Yokota 等人), 和 5,332,854 (Yokota 等人) 中所公开的那些。

[0103] 对于组合物包括表面活性剂的本发明实施方案而言,按未充填的组合物总重计,组合物优选地包括至少 0.1wt.%, 更优选至少 0.3wt.%, 和最优选至少 0.4wt.% 的表面活性剂。对于这种实施方案而言,按未充填的组合物总重计,组合物优选地包括至多 50wt.%, 更优选至多 30wt.%, 和最优选至多 15wt.% 的表面活性剂。

[0104] 对于稀释剂包括表面活性剂的本发明实施方案而言,按稀释剂总重计,稀释剂优选地包括至少 0.1wt.%, 更优选至少 0.3wt.%, 和最优选至少 0.4wt.% 的表面活性剂。对于这种实施方案而言,按稀释剂总重计,稀释剂优选地包括至多 50wt.%, 更优选至多 30wt.%, 和最优选至多 15wt.% 的表面活性剂。

[0105] 填料

[0106] 本发明的组合物也可含有填料。填料可以选自牙科应用中所用组合物中各种材料的一种或多种,如目前牙科修复组合物中所用的填料等。

[0107] 填料优选是精细分散的。填料可以具有单峰或多峰(例如,双峰)粒度分布。优选地,填料的粒度(粒子最大尺寸,通常指直径)小于 20 微米,更优选小于 10 微米,和最优选小于 5 微米。优选地,填料的平均颗粒度小于 0.1 微米,更优选小于 0.075 微米。

[0108] 填料可以是无机材料。也可以是在树脂体系中不溶的交联有机材料,并可任选地用无机填料填充。在任何情况下,填料应该是无毒的,并适用于口中。填料可能透不过射线或者可以透过射线。填料通常在水中基本上不溶。

[0109] 适合的无机填料实例是天然或合成材料,包括但不限于:石英;氮化物(例如,氮化硅);衍生于例如 Zr, Sr, Ce, Sb, Sn, Ba, Zn, 和 Al 的玻璃;长石;硼硅酸盐玻璃;高岭石;滑石;氧化钛;低 Mohs 硬度填料,如公开在美国专利 4,695,251 (Randklev) 中的那些;和亚微型氧化硅粒子(例如,热解氧化硅,如以商品名 AEROSIL 从 Degussa Corp., Akron, OH 得到的那些,包括 "OX 50", "130", "150" 和 "200" 氧化硅,从 Cabot Corp., Tuscola, IL 得到的 CAB-O-SIL M5 氧化硅)。适合的有机填料粒子实例包括充填或未充填的粉状聚碳酸酯、聚环氧化物等。

[0110] 优选的非酸反应性填料粒子是石英,亚微型氧化硅和美国专利 4,503,169(Randklev) 中所述的非玻璃质微粒。还可使用这些非酸反应性填料的混合物,及从有机和无机材料制得的混合填料。在某些实施方案中,硅烷处理的氧化锆-氧化硅(Zr-Si) 填料是特别优选的。

[0111] 填料也可以是酸反应性填料。适合的酸反应性填料包括金属氧化物,玻璃和金属盐。常用金属氧化物包括氧化钡,氧化钙,氧化镁,和氧化锌。常用玻璃包括硼酸盐玻璃,磷酸盐玻璃和氟铝硅酸盐("FAS") 玻璃。FAS 玻璃是特别优选的。FAS 玻璃通常含有足量可洗脱的阳离子,从而当玻璃与可硬化组合物的成分混合时,将形成硬化的牙科组合物。玻璃通常也含有足量可洗脱的氟离子,从而硬化的组合物将具有止龋性能。使用 FAS 玻璃制造领域中技术人员所熟悉的技术,可从含有氟化物,氧化铝和其他形成玻璃成分的熔融体制造玻璃。FAS 玻璃通常是足够分散的粒子形式,从而它们能够方便地与其他胶合剂成分混合,并且当生成的混合物用于口中时更好地发挥作用。

[0112] 通常,使用例如沉淀式分析仪测得,FAS 玻璃的平均粒度(通常,直径)不大于约 12 微米,通常不大于 10 微米,和更通常不大于 5 微米。适合的 FAS 玻璃对于本领域所属技术人员而言是熟悉的,并可从各种商业源得到,许多可从现有玻璃离子胶合剂中得到,如可按商品名 VITREMER, VITREBOND, RELY X LUTING CEMENT, RELY XLUTING PLUS CEMENT, PHOTAC-FIL QUICK, KETAC-MOLAR, 和 KETAC-FIL PLUS(3M ESPE Dental Product, St. Paul, MN), FUJI IILC 和 FUJI IX(G-C Dental Industrial Corp., Tokyo, Japan) 和 CHEMFIL Superior(Dentsply International, York, PA) 得到的那些。需要时可以使用填料混合物。

[0113] 填料粒子的表面也可以用偶联剂处理,从而增强填料和树脂间的键合。使用的偶联剂包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ -巯基丙基三乙氧基硅烷, γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等。

[0114] 其他适合的填料公开在美国专利 6,387,981(Zhang 等人)和 6,572,693(Wu 等人)及国际公开 WO 01/30305(Zhang 等人),WO01/30306(Windisch 等人),WO 01/30307(Zhang 等人),和 WO 03/063804(Wu 等人)中。这些文献中所述的填料成分包括纳米尺寸的氧化硅粒子,纳米尺寸的金属氧化物粒子和其组合。纳米填料也公开在美国专利申请 10/847,781; 10/847,782; 和 10/847,803 中;这三件申请都在 2004 年 5 月 17 日提交。

[0115] 对于包括填料(例如,牙科粘合组合物)的本发明实施方案而言,按组合物总重计,组合物优选地包括至少 1wt.%,更优选至少 2wt.%,和最优选至少 5wt.%的填料。对于这种实施方案,按组合物总重计,本发明的组合物优选地包括至多 40wt.%,更优选至多 20wt.%,和最优选至多 15wt.%的填料。

[0116] 对于其他实施方案(例如,其中组合物是牙科修复剂或正牙粘合剂)而言,按组合物总重计,本发明的组合物优选地包括至少 40wt.%,更优选至少 45wt.%,和最优选至少 50wt.%的填料。对于这种实施方案而言,按组合物总重计,本发明的组合物优选地包括至多 90wt.%,更优选至多 80wt.%,再更优选至多 70wt.%的填料,和最优选至多 50wt.%的填料。

[0117] 可任选的可光漂白的染料

[0118] 在一些实施方案中,本发明的组合物优选其起始颜色明显不同于牙齿结构。优选

通过使用可光漂白的染料使组合物具有颜色。按组合物总重计,组合物优选地包括至少 0.001wt. %的可光漂白的染料,更优选至少 0.002wt. %可光漂白的染料。按组合物总重计,组合物优选地包括至多 1wt. %的可光漂白的染料,和更优选至多 0.1wt. %的可光漂白的染料。可光漂白的染料的数量可根据其消光系数,人眼辨别起始颜色的能力和所需的颜色变化而变化。

[0119] 可光漂白的染料的颜色形成和漂白特性随各种因素变化,包括例如空气中的酸强度,介电常数,极性,氧量和湿度。然而,通过照射组合物并分析颜色变化,可以容易地测定染料的漂白性能。优选地,至少一种可光漂白的染料至少部分地溶解在可硬化的树脂中。

[0120] 示例性的可光漂白的染料公开在例如美国专利 6,331,080(Cole 等人), 6,444,725(Trom 等人),和 6,528,555(Nikutowski 等人)中。优选的染料包括例如玫瑰红,亚甲基紫,亚甲基蓝,荧光素,曙红黄,曙红 Y,乙基曙红,曙红蓝,曙红 B,赤藓红 B,赤藓红黄色共混物,甲苯胺蓝,4',5'-二溴荧光素,和其组合。

[0121] 本发明组合物的颜色变化可用光引发。优选地,使用光化射线引发组合物的颜色变化,使用例如在足够时间内发射可见或近红外(IR)光的牙科固化光。引发本发明组合物中颜色变化的机理可以与硬化树脂的硬化机理分开或基本上同时进行。例如,当化学(例如,氧化还原引发)或热引发聚合时,组合物可以硬化,从起始颜色到最终颜色的颜色变化可以在经光化射线照射而发生硬化过程之后发生。

[0122] 组合物颜色从起始颜色到最终颜色的变化优选地通过颜色测试来量化。使用颜色测试,测定 ΔE^* 值,其表明 3-维颜色空间的颜色总变化。在正常照明条件下,人眼可以检测到约 $3\Delta E^*$ 单位的颜色变化。本发明的牙科组合物优选地颜色变化 ΔE^* 为至少 20;更优选 ΔE^* 为至少 30;最优选 ΔE^* 为至少 40。

[0123] 可任选的添加剂

[0124] 可任选地,本发明的组合物含有溶剂(例如,醇(例如,丙醇,乙醇),酮(例如,丙酮,甲基乙基酮),酯(例如,乙酸乙酯),和其他非水性溶剂(例如,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))。

[0125] 需要时,本发明的组合物可以含有添加剂,如指示剂,染料,颜料,抑制剂,促进剂,粘度改性剂,润湿剂,酒石酸,螯合剂,缓冲剂,稳定剂和本领域所属技术人员熟悉的其他相似成分。此外,药物或其他治疗性物质可选择地被加到牙科组合物中。实例包括,但不限于,氟化物,增白剂,抗龋齿剂(例如,木糖醇),矿化剂(例如,磷酸钙化合物),酶,呼吸清凉剂,麻醉剂,凝块剂,酸中和剂,化学治疗剂,免疫反应调节剂,触变胶,多元醇,抗炎剂,抗菌剂,抗真菌剂,治疗口腔干燥药剂,脱敏剂等,它们都常用于牙科组合物中。可以使用上述添加剂的任何组合。本领域所属技术人员可以选择任一种这类添加剂的量,从而达到所需的结果,而不需要过多的实验。

[0126] 稀释剂

[0127] 在本发明一些具体的实施方案中,水性稀释剂(即,稀释剂包括水)被涂覆到牙齿结构表面以润湿表面。在本发明一些具体的实施方案中,非水性组合物(优选地,粘合组合物)与稀释剂混合,从而涂覆到牙齿结构表面(优选地,牙齿表面)上。

[0128] 在一些实施方案中,水性稀释剂基本上由水或水与表面活性剂的组合组成。水可以是蒸馏水、去离子水或普通自来水。通常,去离子水是优选的。适合的表面活性剂如上所

述。

[0129] 在一些实施方案中,水性稀释剂可包括例如酸敏感染料,抗菌剂,水溶性单体,pH调节剂,缓冲液,稳定剂,表面活性剂,氟阴离子,释氟剂,或其组合。适合的酸敏感染料包括例如与本申请同一天提交的美国临时申请 _____ (代理机构卷号 59822US003,题目是 " DENTAL METHODS COMPOSITIONS, AND KITS INCLUDING ACID-SENSITIVE DYES "), 2004年7月8日提交的美国临时申请 _____ (代理机构卷号 59822US002,题目是 " DENTAL METHODS COMPOSITIONS, AND KITS INCLUDING ACID-SENSITIVE DYES ")。

[0130] 对于其中水性稀释剂与本发明的非水性组合物混合的实施方案而言,稀释剂量应足以提供充分的处理和混合性能,并允许离子输送,尤其是在填料-酸反应中。优选地,水占形成组合物所用成分总重的至少 2wt. %,更优选至少 5wt. %。优选地,水占形成组合物所用成分总重的不大于 90wt. %,更优选不大于 80wt. %。

[0131] 油包水乳液

[0132] 本发明某些优选的水性基组合物是油包水基乳液,优选微乳液。

[0133] 按乳液总重计,乳液优选地包括至少 1wt. %的水,更优选至少 3wt. %的水,对于某些实施方案而言,最优选乳液包括至少 5wt. %的水。按乳液总重计,其优选地包括不超过 70wt. %的水,更优选不超过 50wt. %的水。

[0134] 通常,乳化剂和 / 或表面活性剂用于制备本发明的乳液。在水相中加入低水平的稳定化成分也是有利的。盐如硫酸镁可能是有用的乳液稳定化剂。加入水溶性橡胶,如瓜尔胶衍生物,黄原胶和增稠剂,如羟乙基纤维素,羟丙基纤维素和羧基乙烯基聚合物,能有助于稳定乳液。

[0135] 制备油包水微乳液的一般方法包括分别加热油相 (含有聚合物和可选择的成分,例如,表面活性剂) 和水相 (含有可选择的成分,例如,表面活性剂和 / 或稳定化成分), 在良好搅拌下将水相缓慢加到油相中。均质化是优选的,但不是必须的。经冷却,可以加入其他可选择的成分,例如,填料。为制备其他油包水微乳液,不需要加热。通常微乳液的成功制备取决于各种因素,如温度、混合比和时间,剪切力等。

[0136] 在其他实施方案中,油包水乳液可按如下制备:首先混合组合物相对极性的成分 (例如,磷酸酯单体,极性溶剂,表面活性剂和水), 得到乳液,然后加入组合物相对非极性的成分。

[0137] 可用于制备用作自蚀粘合组合物的油包水乳液的另一种方法是制备反微胞体系,它们包括用适合的所述表面活性剂封装的微型或亚微型水滴,例如,在本发明实施例中 (例如,参见实施例 46)。对于反微胞和有机化合物的一般溶解的讨论,参见,例如, Xu 等人, J. Phys. Chem. , 97 : 11350-11353 (1993) ; 和 Banerjee 等人, Ind. Eng. Chem. Res. , 35 : 3100-3107 (1996)。

[0138] 微乳液可以是水包油 (O/I) 或油包水 (W/O) 型,但后一种对于本发明是特别有利的。在分散至多 100 纳米水滴的条件下形成油包水型微乳液,通常通过在水 / 油界面上吸附表面活性剂和共表面活性剂以降低界面表面张力来得到。微乳液理论公开在科学文献中,包括例如 Leung 等人,第 9 章, " Surfactants in Chemical Process Engineering " , Marcel Dekker (1988) ; Overbeek 等人, " Surfactants " in Microemulsions, Academic Press (1984) ; Safran 等人, Phys. Rev. Lett. , 50 : 1930 (1983) ; Ruckenstein 等人, J. Chem.

Soc. Faraday Trans, 2, 71 :1690 (1975); 和 Ostrovsky 等人, J. Colloid. Interface Sci., 102 :206 (1984); 和第 6 章, " Microemulsions ", pp. 138-155 (Holmberg 等人), Surfactants and Polymers in Aqueous Solution; 第二版, John Wiley & Son, (2003; Reprinted with corrections in 2004)。

[0139] 在制备油包水微乳液的一般过程中, 在最终步骤中, 缓慢将水加到组合物的其余成分中, 直到形成初始浑浊。通过在此 " 滴定 " 过程中, 微乳液在初始浑浊点同时形成。这通常需要按组合物总重计 8wt. % ~ 12wt. % 的水。通常, 通过简单的混合形成微乳液, 在加入水之前不需要单独地预混合或加热组合物的油和水成分。

[0140] 使用方法

[0141] 使用本发明组合物的示例性方法公开在实施例。在本发明一些实施方案中, 使组合物 (优选地, 粘合剂) 有效地浸蚀牙齿结构表面的条件包括用刷子涂粘合剂和 / 或粘合剂 / 稀释剂混合物, 从而混合 / 摩擦牙齿结构表面, 时间要有效地浸蚀 (即, 至少 3 秒), 通常至少 5 秒, 经常至少 10 秒, 和有时至少 20 秒。

[0142] 为在牙齿结构表面上得到有效的浸蚀活性, 通常重要的是在处理时存在水。存在水的目的可通过实施例部分所述的各种技术和方法达到。简单地讲, 几种典型方法如下:

[0143] 第一种方法: 在漂洗后, 操作者用水润湿结构表面, 因此在结构处理之前避免或部分避免一般的干燥步骤。然后将非水性自蚀牙科组合物 (例如, 自蚀粘合剂, 自粘合组合物或正牙粘合剂) 涂覆到结构表面上, 并使用常规方法固化。

[0144] 第二种方法 (" 湿 - 刷 " 技术): 将牙科涂覆器浸渍到水性稀释剂中 (例如水或水加一种或多种添加剂), 然后将湿刷与非水性自蚀牙科组合物 (例如, 自蚀粘合剂) 混合。然后将得到的水性混合物涂覆到结构表面上, 并使用常规方法固化。

[0145] 第三种方法: 用水性稀释剂 (例如水或水加一种或多种添加剂) 处理干牙齿结构表面, 然后涂覆非水性自蚀牙科组合物 (例如, 自蚀粘合剂, 自粘合组合物或正牙粘合剂)。然后进一步处理得到的处理表面, 使用常规方法固化。

[0146] 在水性自蚀组合物 (例如, 自蚀油包水乳液粘合剂) 的情况下, 使用常规技术将组合物涂覆至干牙齿结构表面上。通常, 用涂覆刷将这种自蚀油包水乳液粘合剂涂覆至结构表面上约 20 秒, 在温和气流下干燥 20-25 秒, 光固化约 10 秒。最后, 将牙科材料 (例如, 牙科修复剂) 涂覆到固化的粘合剂层上, 并光固化约 20 秒。

[0147] 使牙科材料与牙齿结构表面粘接的方法优选地在至少 7MPa, 更优选至少 15MPa, 和最优选至少 20MPa 下粘接牙釉质或牙本质 (或优选地, 二者都有)。

[0148] 本发明由下面的实施例阐明。应该理解, 特定的实施例, 材料, 量和过程应根据本发明的范围和精神作广义的解释。除非另有所指, 所有的份数和百分比都是按重量计, 所有的水都是去离子水, 且所有的分子量都是重均分子量。

[0149] 实施例

[0150] 测试方法

[0151] 对牙釉质或牙本质的粘合剪切粘接强度测试方法

[0152] 对于给定试样而言, 对牙釉质或牙本质的粘合剂剪切粘接强度按下面的过程分析。

[0153] 准备牙齿。牛咀嚼齿, 无软组织, 嵌在丙烯酸圆盘中。使用前嵌入的牙齿贮存在冰

箱的水中。在粘合剂测试的准备中,使用安装在宝石轮上的 120-目沙纸打磨嵌入的牙齿,从而露出平的牙釉质或牙本质表面。使用宝石轮上的 320-目沙纸进一步研磨和抛光牙齿表面。在研磨过程中用水连续漂洗牙齿。将抛光的牙齿贮存在去离子水中,在抛光后 2 小时内进行测试。使用前牙齿在 36℃ 炉中加热至室温 (23℃) 和 36℃ 之间。

[0154] 处理牙齿。根据实施例中所所述的具体涂覆技术,用牙科涂覆刷在准备的牙釉质或牙本质表面的整个表面上涂覆粘合剂试样。涂覆后,用 XL 3000 牙科固化灯 (3M Company, St. Paul, MN) 光固化粘合剂涂层 10 秒。用带有直径约 4.7mm 的孔的 2.5-mm 厚聚四氟乙烯模具夹住嵌入的牙齿,使得模具中的孔露出粘合剂制备的牙齿表面的部分。复合体材料,将 FILTEK Z250 Universal Restorative (3M Company) 的 A2 遮光物充填进孔,使得孔被完全充填,但不会溢出,光固化 20 秒,形成用粘合剂与牙齿连接的“扣”。

[0155] 粘合剂粘接强度测试。通过将组件(上述)安装在夹在 INSTRON 测试机 (Instron 4505, Instron Corp. Canton, Massachusetts) 钳子上的固持器中,来分析固化的测试实施例的粘合剂强度,其中抛光的牙齿表面平行于拉力方向。将一圈正牙线 (0.44-mm 直径) 置于与抛光的牙齿表面相邻的 Z250 扣周围。将正牙线的端部夹在 INSTRON 装置的拉钳中,并以 2mm/min 的试验速度拉动,从而粘合处于剪切应力下。记录粘合失效的力千克 (kg),使用扣的已知表面积,将该值换算成力 / 单位面积 (单位是 kg/cm² 或 MPa)。对牙釉质的粘合或对牙本质粘合的每一个记录值代表 4 ~ 5 次试验的平均值。

[0156] 乳液稳定性

[0157] 将乳液制剂的 10-毫升 (10-ml) 试样置于 15-ml 锥形刻度塑料离心管 (Corning) 中,在 -20℃ 下冷冻约 2 小时,解冻至室温约 2 小时,使用由 Heraeus Sepatech GmbH, Osterode, West Germany 制造的 Labofuge B, 型号 2650 以 3,000 转 / 分钟 (rpm) 离心 10 分钟。冷冻 / 解冻 / 离心循环总共重复三次。在管底部稳定的制剂没有观察到水分离。

[0158] 乳液导电测试

[0159] 用电乳液测试仪 (EET) (可从 ICI Americas, Inc. Bridgewater, NJ 得到 EET 信息) 测试乳液试样,以区分油包水乳液和水包油乳液。水包油乳液导电,因为水包括其外部或连续相,而油包水乳液 (没有在油相中溶解的导电剂) 不导电。EET 由串联连接的电阻接触端 (30,000 欧, 0.5 瓦), 电阻氖灯 (56,000 欧, 型号 NE-51), 和按钮开关组成。为进行测试,将电阻接触端置于乳液试样中,打开按钮开关。在水包油乳液的情况下,灯发亮,而在油包水乳液的情况下 (在油相中没有溶解的导电剂) 灯不亮。

[0160] 固化测试方法

[0161] 将树脂或树脂加填料 (即, 充填的糊) 的试样 (0.1g) 从注射器中注射至珠形式的牙科混合垫上。用 XL 3000 卤素牙科灯 (3M Company) 照射试样 40 秒。照射后,用牙科不锈钢抹刀的刀刃以约 2Kgf 的力切割固化的试样。没有锯齿时固化记为“OK”, 试样碎成片时记为“Soft”, 或当试样为液体或糊状物态时记为“ No Setting”。在表 1 中, “YES” 包括“OK” 和“Soft”; “NO” 等于“ No Setting”。

[0162] 贮存稳定性测试方法

[0163] 将试样贮存在 45℃ (30% 相对湿度), 每天进行分析 3 天后, 按周分析, 以测定试样的贮存稳定性。当用 XL 3000 牙科固化灯 (3M Company) 照射试样 40 秒时, 如果试样是未硬化的形式和如果形成硬化的组合物, 那么试样是稳定的。以 2 次试验的平均值记录试样保

持稳定的天数。

[0164] 对牙釉质或牙本质的粘合测试方法

[0165] 对于给定试样而言,对牙釉质或牙本质的粘合剂强度按下面的过程分析。

[0166] 准备牙齿。对于每个试样而言,将相似年龄和外观的 5 个牛齿部分嵌在丙烯酸圆盘中。使用安装在宝石轮上的 Grade 120 碳化硅纸基摩擦剂将每个牙齿露出的部分磨平,并平行于丙烯酸盘,从而露出牙本质或牙釉质。在研磨和抛光步骤中,用水连续漂洗牙齿。使用安装在宝石轮上的 Grade 600 碳化硅纸基摩擦剂进一步研磨和抛光牙齿。将抛光的牙齿贮存在去离子水中,在抛光后 2 小时内进行测试。从水中取出抛光的牙齿,并吸干,使得在涂覆粘合剂时,牙齿表面上可观察到的水至多占总表面的 50%。

[0167] 处理牙齿。预先制备带有穿透 2-mm 厚聚四氟乙烯片的 5-mm 直径孔的片模具,向其内充填 Z100 复合体试样 (3M Company)。用 XL 3000 牙科固化灯照射 Z100 复合体试样 60 秒。从模具上取下硬化的 Z100 测试牙扣,每个扣的一侧用 320- 目沙纸粗糙化。在 24°C 和 50% 相对湿度的可控环境中,在制备试样的 1 分钟内,用抹刀将一层试样涂覆到 Z100 扣的粗糙侧。将面向牙齿并带有涂覆的试样的扣压到牙齿表面上,产生组件。将组件另外静置 1 分钟。随后,用 XL 3000 牙科固化灯 (3M Company) 照射试样层 40 秒。将整个组件放在 97% 相对湿度和 37°C 的湿室中,达 15 分钟。然后将组件置于 37°C 的去离子水中达 24 小时。

[0168] 粘合剂粘接强度测试。通过将组件 (上述) 安装在夹在 INSTRON 测试机 (Instron 4505, Instron Corp. Canton, Massachusetts) 钳子上的固持器中,来分析固化的测试实施例的粘合剂强度,其中抛光的牙齿表面平行于拉力方向。将一圈正牙线 (0.44-mm 直径) 置于与抛光的牙齿表面相邻的 Z100 扣周围。将正牙线的端部夹在 INSTRON 装置的拉钳中,并以 2mm/min 的试验速度拉动,从而粘合处于剪切应力下。记录粘合失效时的力千克 (kg),使用扣的已知表面积,将该值换算成力 / 单位面积 (单位是 kg/cm² 或 MPa)。对牙釉质的粘合或对牙本质粘合的每一个记录值代表 5 次试验的平均值。

[0169] 耐压强度 (CS) 测试方法

[0170] 通过将试样注射进 4-mm 内径的玻璃管中分析耐压强度。玻璃管的端部用硅树脂塞塞住。对充填的管施加 0.275 兆帕 (MPa) 的压力 5 分钟,用 XL 1500 固化灯 (3M Company) 照射 80 秒,并置于 KULZER UniXS (Kulzer, Inc., Germany) 灯盒中达 180 秒。将 5 个固化的试样切成 8mm 长,并置于 37°C 水中 1 天。根据 ISO 标准 7489,使用 INSTRON 通用测试仪 (Instron Corp., Canton, MA),以 1 毫米 / 分钟 (mm/min) 的试验速度操作,来测定耐压强度。结果代表 5 次试验的平均值。

[0171] 径向拉伸强度 (DTS) 测试方法

[0172] 使用上述 CS 过程测量径向拉伸强度,但是使用的试样被切成 2mm 长。结果代表 5 次试验的平均值。

[0173] 表 A. 缩写,说明和材料来源

[0174]

缩写	说明和材料来源
TEGDMA	二甲基丙烯酸三乙二醇酯 (Sartomer, Exton, PA)

HEMA	甲基丙烯酸 2- 羟乙酯 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)
NPGDMA	二甲基丙烯酸新戊二醇酯 (Sigma-Aldrich)
BisGMA	2,2- 双 [4-(2- 羟基-3- 甲基丙烯酰氧基- 丙氧基) 苯基] 丙烷 ;CAS No. 1565-94-2
UDMA	二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯 (CAS No. 41137-60-4), 商业上可以 Rohamere 6661-0(Rohm Tech, Inc., Malden, MA) 得到
EGDM	二甲基丙烯酸乙二醇酯 (Sigma-Aldrich)
DEGDM	二甲基丙烯酸二(乙二醇)酯 (Sigma-Aldrich)
PEG 400DMA	二甲基丙烯酸聚乙二醇酯 (MW 约 570 ;Sartomer)
BisEMA6	乙氧基化的双酚 A 二甲基丙烯酸酯 (Sartomer)
AA:ITA	丙烯酸: 衣康酸 4 : 1 摩尔比的共聚物, 根据美国专利 5, 130, 347 (Mitra) 的实施例 3 制备, MW(平均) = 106, 000 ;多分散性 $\rho = 4.64$
IEM	甲基丙烯酸 2- 异氰酸酯基乙基酯 (Sigma-Aldrich)
VBM	通过使 AA:ITA 共聚物与足够 IEM 反应, 将共聚物的 16mole% 酸基团转化成悬挂的甲基丙烯酸酯基团, 而得到的聚合物, 根据美国专利 5, 130, 347 的实施例 11 中干燥聚合物的制备来制备
GDMA-P	甘油二甲基丙烯酸酯磷酸酯, 根据 EP 0237233(Oxman) 中引述的 J. Dent. Res., 35, 8466 (1956)... 来制备 ;(也参见, 国际公开 WO 02/092021(Hecht 等人) 中的实施例 3)
MHP-A	甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯 (POCl ₃ 衍生的) (参见所述的制备方法)
MHP-B	甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯 (P ₂ O ₅ 衍生的) (参见所述的制备方法)
MDP-A	甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯 (POCl ₃ 衍生的) (参见所述的制备方法)
MDP-B	甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯 (P ₂ O ₅ 衍生的) (参见所述的制备方法)
PM-2	KAYAMER PM-2 ;双(甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯 (Nippon Kayaku, Japan)

Ebecryl 168	双(甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯 (UCB SA, Brussel, Belgium)
CMA-P	己内酯甲基丙烯酸酯磷酸酯 (参见所述的制备方法)
HEMA-P	单-,二-,三-HEMA 磷酸酯和四 HEMA 焦磷酸酯的混合物(参见 所述的制备方法)
AcAcMA	2-(甲基丙烯酰氧基)乙基乙酰乙酸酯(Sigma-Aldrich)
ZrO ₂ 填料	表面处理的氧化锆填料(纳米级初始粒子) (参见所述的制备方法)
RN-50	NOIGEN RN-50 可聚合的非离子表面活性剂 (DAI-Ichi Kogyo Seiyaku Co.Ltd., Japan;William H. Minkema, MINK Inc., Plymouth, MN)
AOT-100	双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(Sigma-Aldrich)
LA 010	GENAPOL LA 010(以前的 GENEPOL 26-L-1) 用 1 摩尔环氧乙烷乙氧基化的 C12 ~ C16 天然直链醇;CAS No. 68551-12-2 (Clariant Corp, Functional Materials Division, Sulzbach am Taunus, Germany)
BHT	稳定剂;2,6-二-叔丁基-4-甲基酚(Sigma- Aldrich, St. Louis, MO)
Zr-Si 填料	硅烷处理的氧化锆-氧化硅(Zr-Si)填料,按 4, 503, 169(Randklev)所 述的制备
AEROSIL R812S	发烟氧化硅(Degussa, Germany)
Ca(OH) ₂	氢氧化钙(Sigma-Aldrich)
Photac FAS	氟铝硅酸盐玻璃(3M ESPE, Seefeld, Germany)(参见国际公开 WO 02/092021(Hecht 等人)的实施例 3)

[0175] 表 B. 缩写,说明和材料来源

[0176]

缩写	说明和材料来源
t-BDMA	4-叔丁基二甲基苯胺(Sigma-Aldrich)

DMAPE	4- 二甲基氨基苯乙醇 (Sigma-Aldrich)
EDMAB	4-(N, N- 二甲基氨基) 苯甲酸乙酯 (Sigma-Aldrich)
DHEPT	二羟乙基 p- 甲苯胺 (Gefachem-Prochemie, Leverkusen, Germany)
DMA	N, N- 二甲基苯胺 (Sigma-Aldrich)
DMABN	N, N- 二甲基氨基苄腈 (Sigma-Aldrich)
DMABA	4- 二甲基氨基苯甲醛 (Sigma-Aldrich)
4-DMAB	4- 二甲基氨基苯甲酸 (Alfa Aesar, Wardhill, MA)
3-DMAB	3- 二甲基氨基苯甲酸 (Lancaster Synthesis Ltd., Windham, NH)
4-DMABn	4- 二甲基氨基苯偶姻 (Sigma-Aldrich)
TEAB	三乙醇氨基苯甲酸酯 (3M ESPE, Seefeld, Germany)
N-PhG	N- 苯基甘氨酸 (Sigma-Aldrich)
N-PhGEE	N- 苯基甘氨酸乙基酯 (Eastman Kodak, Rochester, NY)
DMAEMA	2- 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (Sigma-Aldrich)
TEA	三乙胺 (J. T. Baker, Phillipsburg, NJ)
ATU	烯丙基硫脲 (Sigma-Aldrich)
DPIPF6	六氟磷酸二苯基碘 (Johnson Matthey, Alpha Aesar Division, Ward Hill, NJ)
CPQ	樟脑酮 (Sigma-Aldrich)
Cu(OAc) ₂	醋酸铜 (II) (Sigma-Aldrich)
EYB	赤藓红黄色共混物 (Sigma-Aldrich)
MOST	2-(p- 甲氧基苯乙烯基)-4,6- 双(三氯甲基)-s- 三嗪 (公开在 EP 0237233A2(Oxman) 中)
IRGACURE 819	膦氧化物光引发剂 (Ciba Specialty Chemicals Corp., Terrytown, NY)

[0177] 原料制备

[0178] 10- 甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯 (从 POCl_3 得到的 MDP-A)

[0179] 甲基丙烯酸 10- 羟基癸基酯的合成: 在抽气式压力下, 4 小时内将 1, 10- 癸二醇 (206. 62g, 1. 19mol), 甲基丙烯酸 (92. 40g, 1. 06mol), p- 甲苯磺酸水合物 (10. 00g, 53mmol) 和 2, 6- 二- 叔丁基-4- 甲基酚 (0. 50g) 的混合物加热至 85°C。通过蒸馏头除去反应过程中释放的水。冷却至室温后, 加入己烷 (500mL), 过滤混合物。然后滤液用 1M NaOH 水溶液 (150mL) 随后用饱和盐水 (150mL) 萃取。用 MgSO_4 干燥有机相, 减压除去溶剂, 得到黄色油 (204g)。NMR 分析表明是 82mol% 甲基丙烯酸 10- 羟基癸基酯和 18mol% 二甲基丙烯酸 1, 10- 癸烷酯的混合物。

[0180] 10- 甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯 (MDP-A) 的合成: 将三氯氧磷 (POCl_3 , 69. 09g, 0. 45mol) 在干燥四氢呋喃 (400mL) 中的混合物冷却至 -40°C, 在 1 小时内向其中滴加甲基丙烯酸 10- 羟基癸基酯 (140. 00g, 0. 45mol 羟基) 和三乙胺 (45. 54g, 0. 45mol) 的溶液。加完后, 混合物在 -40°C 下搅拌 3 小时。然后滴加水 (16. 20g, 0. 90mol), 搅拌混合物 15 分钟。然后缓慢加入三乙胺 (91. 07g, 0. 90mol), 将混合物升至室温。在室温下搅拌 17 小时后, 过滤混合物。将氢醌 (0. 30g) 和 2, 6- 二- 叔丁基-4- 甲基酚 (0. 25g) 加到滤液中。减压除去溶剂, 得到黄色油 (118. 02g)。通过 NMR 分析表征最终产物 (MDP-A)。

[0181] 10- 甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯 (从 P_2O_5 得到的 MDP-B)

[0182] 按下面对 6- 甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯 (从 P_2O_5 得到的 MHP-B) 所述的制备 10- 甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯 (MDP-B), 除了用 1, 10- 癸二醇代替 1, 6- 己二醇。通过 NMR 分析进行化学表征。

[0183] 6- 甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯 (从 POCl_3 得到的 MHP-A)

[0184] 按上面对 10- 甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯 (从 POCl_3 得到的 MDP-A) 所述的制备 6- 甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯 (MHP-A), 除了用 1, 6- 己二醇代替 1, 10- 癸二醇。通过 NMR 分析进行化学表征。

[0185] 6- 甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯 (从 P_2O_5 得到的 MHP-B)

[0186] 甲基丙烯酸 6- 羟基己基酯合成: 将 1, 6- 己二醇 (1000. 00g, 8. 46mol, Sigma-Aldrich) 置于 1- 升 3- 口烧瓶中, 其安装有机械搅拌器和用于将干空气吹入烧瓶中的窄管。将固体二醇加热至 90°C, 在此温度下所有的固体都溶解。在连续搅拌下, 加入 p- 甲苯磺酸晶体 (18. 95g, 0. 11mol), 然后加入 BHT (2. 42g, 0. 011mol) 和甲基丙烯酸 (728. 49. 02g, 8. 46mol)。搅拌下在 90°C 下连续加热 5 小时, 在此时间内, 每半小时反应后, 使用泵抽真空 5-10 分钟。停止加热, 将反应混合物冷却至室温。用 10% 的碳酸钠水溶液 (2×240ml) 洗涤 2 次, 然后用水 (2×240ml) 洗涤, 最后用 100ml 饱和 NaCl 水溶液洗涤得到的粘性液体。使用无水 Na_2SO_4 干燥得到的油, 然后真空过滤分离, 得到 1067g (67. 70%) 甲基丙烯酸 6- 羟基己基酯, 黄色油。所需产物形成的同时形成 15-18% 1, 6- 双 (甲基丙烯酰氧基己烷)。通过 NMR 分析进行化学表征。

[0187] 6- 甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯合成: 在 N_2 下, 在安装有机械搅拌器的 1- 升烧瓶中混合 P_2O_5 (178. 66g, 0. 63mol) 和二氯甲烷 (500ml) 形成浆料。烧瓶在冰浴 (0-5°C) 中冷却 15 分钟。连续搅拌下, 2 小时内将甲基丙烯酸 6- 羟基己基酯 (962. 82g, 其含有 3. 78mol 单- 甲基丙烯酸酯, 及其二甲基丙烯酸酯副产物) 缓慢加到烧瓶中。加完后, 将混合物在冰

浴中搅拌 1 小时,然后在室温下搅拌 2 小时。加入 BHT(500mg),升温(40-41°C)回流 45 分钟。停止加热,将混合物冷却至室温。真空除去溶剂,得到 1085g(95.5%)6-甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯(MHP-B),黄色油。通过 NMR 分析进行化学表征。

[0188] 表面-处理的氧化锆(ZrO_2)填料

[0189] 称重氧化锆溶胶(217.323g;23.5%固体;Nalco, Naperville, IL)到塑料烧瓶中,剧烈搅拌下然后缓慢加到塑料烧瓶中所含的单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯(28.796g;Sigma-Aldrich)在1-甲氧基-2-丙醇(200.001g;Sigma-Aldrich)中的溶液中。在对流炉中,将得到的混合物在90°C下干燥成粉末形式(干燥),然后用研钵和捣锤研磨成易于后来分散的细粉末形式。氧化锆填料的平均粒度约5nm,50-75nm的松散凝集体。

[0190] 己内酯甲基丙烯酸酯磷酸酯(CMA-P)

[0191] 己内酯甲基丙烯酸酯磷酸酯是从己内酯(Sigma-Aldrich)和 HEMA 制得的衍生物,对于其他磷酸酯化合物而言,随后将羟基转化成磷酸。

[0192] 通过 NMR 分析进行化学表征。

[0193] HEMA-P(HEMA 磷酸酯和四 HEMA 焦磷酸酯的混合物)

[0194] 向安装有带进气口的回流冷凝管、机械搅拌器和带有出气口的加料漏斗的 1-升 3-口圆底烧瓶中加入 76.7g $POCl_3$ 和 500ml THF。将 130.5g HEMA, 101.5g 三乙胺(TMA)和 87g THF 的溶液置于加料漏斗中。用冰-水-盐浴将烧瓶冷却至约 $-5^\circ C$ 。搅拌下于 25 分钟内滴加溶液,此期间内温度保持在 $0^\circ C \sim -5^\circ C$ 。将混合物搅拌 3 小时,升至室温。向烧瓶中再加入 200ml THF 以加速搅拌。向加料漏斗中加入 51g TEA 和 6.8g 水在 50ml THF 中的溶液。用冰-水-盐浴将烧瓶冷却至 $0-5^\circ C$ 后,在 16 分钟内滴加溶液。混合物升至室温,搅拌 18 小时。过滤混合物,除去沉淀的盐,真空除去 THF。得到的产物是浅桔色液体,168g,通过 1H , ^{13}C 和 ^{31}P NMR 表征,是单-,二-,和三-HEMA 磷酸酯和四 HEMA 焦磷酸酯的混合物。

[0195] 实施例 1-8

[0196] 自蚀粘合组合物

[0197] 通过混合表 1 中的成分制备非水性自蚀粘合组合物(实施例 1-8)。每种组合物包括可聚合的酸磷酸酯,其他可聚合的成分,氧化锆填料(纳米级初始粒子),光引发剂体系和可任选的可聚合表面活性剂。

[0198]

表 1
粘合组合物(实施例 1-8)

成分 (重量份)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8A	实施例 8B
BisGMA	26.09	26.09	26.09	26.09	26.09	26.26	25.89	25.75	23.54
TEGDMA	30.58	30.58	30.58	30.58	30.58	30.62	30.36	30.38	28.49
HEMA	15.28	15.28	15.28	15.28	15.28	15.24	15.06	15.12	6.43
MHP-B	12.29	0	0	0	0	12.18	13.18	4.03	8.22
PM-2	0	12.29	0	0	0	0	0	8.16	17.29
MDP -A	0	0	12.29	0	0	0	0	0	0
MDP-B	0	0	0	12.29	0	0	0	0	0
GDMA-P	0	0	0	0	12.29	0	0	0	0
ZrO ₂ 填料	13.38	13.38	13.38	13.38	13.38	13.32	13.18	13.20	12.31
CPQ	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.04	1.04	0.92
EDMAB	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.80	0.78	0.79	0.72
DPIPF6	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.54	0.52	0.53	0.52
RN-50	0	0	0	0	0	0	0	1.00	1.58
总:	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0199] 实施例 9

[0200] 涂覆非水性粘合组合物 + 水 / 表面活性剂稀释剂 ("湿 - 刷技术")

[0201] 通过将牙科涂覆刷浸渍在NOIGEN RN-50表面活性剂的10wt.%的水性溶液中(下面称作“10%的水性RN-50”),然后将湿刷头与2滴(约60mg)粘合组合物(实施例1)混合,由此制备粘合剂试样。将得到的试样(30-60mg)涂覆到空气干燥的牛牙齿表面上(参见所述的测试方法),并静置20秒。使用温和到中等气流,干燥粘合剂涂层约5-10秒,使其变薄,用XL 3000牙科固化灯固化10秒。根据本发明描述的测试方法测定对牙釉质和牙本质表面的剪切粘接强度。将粘合组合物(实施例2-5)与10%的水性RN-50混合,涂覆至牙齿表面,以相似方式测量牙釉质和牙本质剪切粘接强度。测试结果列于表2中。

试验	粘合组合物	对牙釉质的剪切粘接强度 (MPa) (标准偏差)	对牙本质的剪切粘接强度 (MPa) (标准偏差)
[0202] 1	实施例1	18.0 (6.2)	24.4 (3.2)
2	实施例2	21.5(6.1)	23.8 (7.5)
3	实施例3	16.9(1.3)	24.3 (3.7)
4	实施例4	21.9(7.7)	20.5 (4.3)
5	实施例5	16.9(9.2)	19.4(3.3)

[0203] 3个不同的操作员使用实施例6的粘合组合物重复上述涂覆过程,以分析过程中操作员的变化。剪切粘接强度测试的结果记录在表3中。

试验	操作员	粘合组合物	对牙釉质的剪切粘接强度(MPa)	对牙本质的剪切粘接强度(MPa)
[0204] 1	A	实施例6	23.2	23.4
2	B	实施例6	19.4	23.0
3	C	实施例6	20.6	22.9
平均:			21.1	23.1

[0205] 3个不同的操作员使用实施例6的粘合组合物重复上述涂覆过程,除了10%的水性RN-50仅用水代替。剪切粘接强度测试的结果记录在表4中。

[0206]

试验	操作员	粘合组合物	对牙釉质的剪切粘接强度(MPa)	对牙本质的剪切粘接强度(MPa)
1	A	实施例6	14.7	13.9
2	B	实施例6	20.4	19.0
3	C	实施例6	13.3	11.1
平均:			16.1	14.7

[0207] 实施例10

[0208] 涂覆非水性粘合组合物+水/表面活性剂稀释剂

[0209] 通过将粘合组合物(实施例7)与各种量的(5-8wt.%)10%的水性RN-50表面活性剂预混合,来制备一系列粘合剂试样。通过牙科涂覆刷将每个试样(约30-60mg)涂覆至空气干燥的牙齿表面上,并根据所述的测试方法测量对牙釉质和牙本质表面的剪切粘接强

度。测试结果列于中表 5。

试验	粘合组合物	加入 10%水性 RN-50 (wt.%)	对牙釉质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)	对牙本质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)
[0210] 1	实施例 7	5	11.7 (2.1)	17.4 (3.9)
2	实施例 7	6	15.5 (7.7)	21.0 (2.7)
3	实施例 7	7	17.4 (5.1)	23.5 (3.4)
4	实施例 7	8	21.4(5.2)	27.3 (5.9)

[0211] 实施例 11

[0212] 涂覆非水性粘合组合物 (+ 表面活性剂) + 水稀释剂 (涂覆至空气干燥的牙齿表面上)

[0213] 通过将水润湿的牙科涂覆刷 (约 8-9mg 的水) 浸渍在各种量的 (1 滴 / 约 35mg ; 2 滴 / 约 70mg ; 或 3 滴 / 约 105mg) 含有 1.00% RN-50 表面活性剂的粘合组合物 (实施例 8A) 中, 来制备一系列粘合剂试样。用刷子将每个试样涂覆到空气干燥的牛齿牙釉质表面上, 并在整个牙釉质表面上用快速搅拌摩擦 20 秒。使用温和到中等的气流, 干燥粘合剂涂层约 5-10 秒, 使其变薄, 用 XL 3000 牙科固化灯固化 10 秒。根据本发明所述的测试方法测定对牙釉质的剪切粘接强度。测试结果列于中表 6。

试验	粘合组合物	加入的粘合组合物量(mg)	加入的水量 (mg)	对牙釉质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)
[0214] 1	实施例 8A	35	8-9	22.0 (4.2)
2	实施例 8A	70	8-9	21.1 (4.2)
3	实施例 8A	105	8-9	25.4 (5.7)

[0215] 实施例 12

[0216] 涂覆非水性粘合组合物 (+ 表面活性剂) (涂覆至各种“湿”度的牙齿表面上)

[0217] 根据本发明所述的测试方法, 通过将含有 RN-50 表面活性剂的非水性粘合组合物 (实施例 8A 或实施例 8B) 涂覆至牙齿表面上来制备一系列剪切粘接强度试样。在涂覆之前, 牙齿表面用下面 4 种技术之一来“干燥”: (1) 空气干燥至“干表面”, 没有观察到量 (肉眼, 裸眼) 的水存在; (2) 用 KIMWIPE 毛巾吸干至“略微潮湿表面”, 使得仍然观察到的水占牙齿表面的 50%; (3) 用 KIMWIPE 毛巾部分吸干至“潮湿表面”, 使得观察到的水占牙齿表面的大部分 (大于 50%); 或 (4) 完全淹没 (“饱和”, 未干燥)。对于每种试样而言, 用牙科涂覆刷将约 30-60mg 的粘合组合物涂覆至牙齿表面, 并在整个牙齿表面上快速搅动 20 秒。使用温和到中等的气流, 干燥粘合剂涂层约 5-10 秒, 使其变薄, 用 XL 3000 牙科固化灯固化 10 秒。可选择地, 在初始干燥的粘合剂涂层 (固化前) 第二次涂覆粘合组合物, 未在牙齿表面上搅动。用 XL 3000 牙科固化灯立即固化粘合剂涂层 10 秒, 根据本发明测试方法测定对牙釉质和牙本质表面的剪切粘接强度。测试结果列于表 7 中, 并根据制造商的指导, 比较从所用的 SINGLE BOND 总浸蚀粘合剂体系 (3M Company) 得到的结果。

试验	粘合化合物	牙齿表面条件	涂覆方法	对牙釉质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)	对牙本质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)
1	实施例 8A	饱和	1 次涂覆	20.6 (8.2)	19.8 (1.8)
2	实施例 8A	饱和	2 次涂覆	28.3 (9.9)	28.0 (6.2)
3	实施例 8A	潮湿	1 次涂覆	19.9(4.8)	NT*
4	实施例 8A	潮湿	2 次涂覆	NT	26.1 (1.8)
5	实施例 8A	干燥	1 次涂覆	11.7(2.8)	NT
6	实施例 8A	饱和	1 次涂覆	24.1 (7.4)	NT
7	实施例 8A	饱和	1 次涂覆	25.6 (7.6)	NT
8	实施例 8A	略微潮湿	1 次涂覆	13.5 (1.6)	19.5(5.7)
9	实施例 8B	饱和	2 次涂覆	29.4 (6.3)	37.1 (3.1)
10	SINGLE BOND 总浸蚀粘合剂体系			28.2 (4.0)	24.4 (1.2)

[0218]

[0219] NT*- 未测试

[0220] 实施例 13-24

[0221] 自蚀粘合组合物 (油包水乳液)

[0222] 通过混合表 8, 9 和 10 的成分制备自蚀粘合组合物 (实施例 13-24)。对于每个组合物而言, 缓慢加入水作为最后的成分, 得到透明液体试样, X- 射线散射分析 (如所述) 表明是油包水微乳液。每个组合物包括可聚合的酸磷酸酯, 其他可聚合的成分, 水, 光引发剂体系和可聚合的表面活性剂。

[0223] 根据本发明所述的测试方法, 通过将每种粘合组合物 (实施例 13-24) 涂覆至牙齿表面, 来制备一系列剪切粘接强度试样。在涂覆前, 将牙齿表面空气干燥至 "干表面", 仅存在痕量水。

[0224] 对于每个试样而言, 用牙科涂覆刷将约 30-60mg 的粘合组合物涂覆至牙齿表面, 并在整个牙齿表面上快速搅动 20 秒。使用温和到中等的气流, 干燥粘合剂涂层约 5-10 秒, 使其变薄, 用 XL 3000 牙科固化灯固化 10 秒。根据本发明所述的测试方法, 测定对牙釉质和牙本质表面的剪切粘接强度, 测试结果列于表 8, 9 和 10 中。

[0225]

成分(重量份)	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
MDP-A	18.78	19.39	19.88	20.32
UDMA	14.23	14.69	15.06	15.40
BisGMA	7.12	7.34	7.53	7.70
乙酸乙酯	12.94	13.35	13.69	14.00
水	11.13	9.35	6.85	4.90
HEMA	28.46	29.37	30.13	30.79
RN-50	2.59	2.67	2.74	2.80
CPQ	1.90	1.54	1.64	1.63
EDMAB	1.55	1.25	1.34	1.33
DPIPF6	1.31	1.06	1.13	1.12
总:	100	100	100	100
对牙釉质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)	13.3 (1.6)	12.3(1.0)	12.2 (3.6)	10.5 (2.0)
对牙本质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)	12.1 (1.9)	10.5 (1.5)	10.8 (3.3)	11.4(2.1)

[0226]

成分(重量份)	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
HEMA	0	0	0	5.32
烯丙基甲基丙烯酸酯	10.65	21.30	0	0
EGDM	10.65	0	10.65	15.97
DEGDM	0	0	10.65	0
PM-2	0	5.32	5.32	5.32
EBECRYL 168	5.32	5.32	0	5.32
MDP-B	5.32	0	5.32	5.32
BisGMA	21.30	21.30	21.30	21.30
TEGDMA	15.97	15.97	15.97	10.65
UDMA	5.32	5.32	5.32	5.32
水	5.32	5.32	5.32	5.32
RN-50	10.65	10.65	10.65	10.65
乙酸乙酯	5.32	5.32	5.32	5.32
CPQ	1.81	1.81	1.81	1.81
EDMAB	1.28	1.28	1.28	1.28
DPIPF6	1.06	1.06	1.06	1.06
总:	100	100	100	100
对牙釉质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)	16.5(5.9)	4.9 (1.5)	23.5 (4.6)	11.4(2.4)
对牙本质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)	16.0 (8.0)	8.6 (5.3)	14.5 (9.3)	15.8 (6.8)

表 10
粘合组合物(实施例 21-24)

成分(重量份)	实施例 21		实施例 22		实施例 23		实施例 24	
HEMA	0		0		0		0	
烯丙基甲基丙烯酸酯	9.18		0		0		0	
EGDM	13.77		16.04		7.16		9.63	
DEGDM	0		0		7.16		0	
PM-2	0		4.01		0		0	
EBECRYL168	4.59		4.01		0		3.21	
MDP-B	4.59		8.02		14.32		9.63	
BisGMA	18.37		16.04		14.32		19.27	
TEGDMA	18.37		24.06		25.05		19.27	
UDMA	4.59		4.01		3.58		3.21	
水	4.59		4.01		3.58		6.42	
RN-50	9.18		8.02		7.16		12.85	
乙酸乙酯	9.18		8.02		14.32		12.85	
CPQ	1.56		1.52		1.36		1.54	
EDMAB	1.10		1.20		1.07		1.16	
DPIPF6	0.92		1.04		0.93		0.96	
总:	100		100		100		100	
操作员:	A	B	A	B	A	B	A	B
对牙釉质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)	15.2 (4.1)	11.3 (3.2)	15.0 (4.8)	10.2 (1.6)	11.9 (5.5)	10.1 (2.4)	14.5 (3.5)	14.1 (4.4)
对牙本质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)	5.7 (3.7)	13.8 (5.0)	7.0 (4.6)	10.5 (3.9)	8.8 (3.8)	8.2 (2.4)	1.4 (3.1)	8.3 (5.8)

[0228] 使用 X- 射线散射过程分析粘合组合物

[0229] 根据下面过程用 X- 射线散射技术分析具有不同浓度水的粘合组合物 (实施例 13-16) :

[0230] 将试样置于薄壁石英毛细室中。使用 Kratky 照相机, 铜 K_{α} 射线, 和散射线位置敏感检测器, 按几何输出收集小角度 X- 射线散射 (SAXS) 数据。使用 30- 微米入射光束缝, 汇聚 60 分钟内的数据。X- 射线产生器装置为 50kV 和 50mA。

[0231] SAXS 数据表明, 水的存在水平确实以与存在胶束结构相同的方式, 改变了小角度 X- 射线散射。没有观察到存在泡囊结构。在校正背景散射中的浓度作用和不清晰使得用于计算旋转半径 (R_g) 的绝对值有较大误差。发现 R_g 值间的相对关系相当可信。数据文件名, 试样说明和计算的旋转半径列于表 10A 中。也研究了用于 R_g 计算和 R_g 对水含量的散射数据。

文件名	说明	水含量(%)	旋转半径(Å)
76601A	实施例 13 (新)	11.6	163.9
76601B	实施例 14 (新)	9.6	133.5
76601C	实施例 15 (新)	6.8	122.3
76601D	实施例 16 (新)	5.1	119.6
76601E	实施例 13 (老)	11.6	125.3
76601F	实施例 14 (老)	9.6	157.6
76601G	实施例 15 (老)	6.8	153.6
76601H	实施例 16 (老)	5.1	146.4

[0232] 表 10A 中的数据表明,水含量约 12 ~ 约 5wt. % 的粘合组合物,对于“新”试样(约 1 周)而言其平均液滴直径为 16.4nm ~ 12.0nm ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$),对于“老”试样(大于 1 个月)而言其平均液滴直径为 12.6nm ~ 14.6nm。这种液滴尺寸处于油包水微乳液体系正常可接受的值内。因此,推导出实施例 13-16 是油包水微乳液。

[0234] 实施例 25-45

[0235] 自蚀粘合组合物(油包水乳液)

[0236] 通过混合表 11 的成分制备自蚀粘合组合物(实施例 25-45)。对于每个组合物而言,缓慢加入水作为最后的成分,得到浑浊液体试样,根据外观,水浓度和分离性为表明是油包水乳液。经静置,液体试样分成透明上部水层和浑浊下部油层。经摇动,液体试样再次表现出均匀的浑浊外观。每个组合物包括可聚合的酸磷酸酯,其他可聚合的成分,水,光引发剂体系和可任意的可聚合表面活性剂。

[0237] 根据本发明所述的测试方法和实施例 13-24 所述的内容,通过将每种粘合组合物(实施例 25-45)涂覆至牙齿表面,来进行一系列剪切粘接强度分析。在涂覆前,将牙齿表面空气干燥至“干表面”,仅存在痕量水。

[0238] 根据本发明所述的测试方法测定对牙本质表面的剪切粘接强度,初始(未老化)试样,室温下(约 23°C)老化 3 周的试样和在 45°C 下老化 3 周的试样测试结果列于表 12 中。

表 11
自蚀粘合组合物的成分* (重量份)

实施例	TEGDMA	水	AcAcMa	RN-50	MDP-A	EtOAc	BisGMA	VBP
25	35	10	14	0	11.8	7.8	19.7	1.6
26	20	25	10	4	11.8	7.8	19.7	1.6
27	20	14	20	5	11.8	7.8	19.7	1.6
28	26.3	16.33	14	2.33	11.8	7.8	19.7	1.6
29	29	10	20	0	11.8	7.8	19.7	1.6
30	20	19	20	0	11.8	7.8	19.7	1.6
31	34	10	10	5	11.8	7.8	19.7	1.6
32	23.1	20.66	12	3.16	11.8	7.8	19.7	1.6
33	35	14	10	0	11.8	7.8	19.7	1.6
34	24	10	20	5	11.8	7.8	19.7	1.6
35	20	25	14	0	11.8	7.8	19.7	1.6
36	24	25	10	0	11.8	7.8	19.7	1.6
37	30.16	13.16	12	3.66	11.8	7.8	19.7	1.6
38	23.16	15.16	17	3.66	11.8	7.8	19.7	1.6
39	27.66	13.16	17	1.16	11.8	7.8	19.7	1.6
40	23.16	17.66	17	1.16	11.8	7.8	19.7	1.6
41	30.66	13.16	14	1.16	11.8	7.8	19.7	1.6
42	30.66	15.16	12	1.16	11.8	7.8	19.7	1.6
43	25.16	13.16	17	3.66	11.8	7.8	19.7	1.6
44	25.16	20.66	12	1.16	11.8	7.8	19.7	1.6
45	26.33	16.33	14	2.33	11.8	7.8	19.7	1.6

[0239]

[0240] *每个组合物包括光引发剂体系,其包括下面的成分(重量份):CPQ(1.6), EDMAB(1.3),和 DPIP6(1.1)。

[0241]

实施例	初始(未老化)	在 23°C 下老化 3 周	在 45°C 下老化 3 周
25	16.1	16.3	10.7
26	1.4	3.8	17
27	13.1	16.2	18.1
28	13.5	15.0	11.6
29	11.4	13.3	7.0
30	12.1	13.1	11.9
31	10.7	12.7	11.4
32	11.6	11.6	11.1
33	17.4	19.0	17.6
34	14.8	16.7	10.9
35	18.4	19.6	15.0
36	16.4	17.2	14.9
37	7.3	11.6	15.0
38	8.8	10.6	13.8
39	10.6	11.7	10.9
40	9.7	9.8	14.4
41	10.2	12.9	15.2
42	11.7	17.4	11.4
43	12.0	13.5	15.8
44	16.2	17.0	14.5
45	14.9	15.8	13.3

[0242] 实施例 46-47

[0243] 自蚀粘合组合物（油包水乳液）

[0244] 通过根据下面顺序混合表 13 的成分制备自蚀粘合组合物（实施例 46 和 47）：

[0245] 1. 通过混合所列成分制备溶液 A 和溶液 B。

[0246] 2. 搅拌下将溶液 A 和溶液 B 混合到一起。

[0247] 实施例 46 是透明液体，被认为是油包水微乳液，而实施例 47 是乳状外观液体，被认为是油包水微乳液。应注意的是，表面活性剂 AOT-100 用于溶液 B 中以制备实施例 46。这种表面活性剂以可提供反微胞而公知，因此用于制备实施例 46 的溶液 B 被认为是反微胞体系，包括用表面活性剂封装的微米或亚微米级的水滴。

[0248] 根据本发明所述的测试方法和实施例 13-24 所述的内容，通过将每种粘合组合物（实施例 46 和 47）涂覆至牙釉质和牙本质表面，来进行一系列剪切粘接强度测试。测试结果列于中表 13。

表 13
粘合组合物(实施例 46 和 47)

成分	实施例 46			实施例 47		
	A (g)	B (g)	重量份	A(g)	B(g)	重量份
HEMA	1		12.09	1		10.67
BisGMA	0.25		3.02	0.25		2.67
水	2.5	0.5	36.26	0.5	0.15	6.93
VBP	0.1		1.21	0.1		1.07
MDP-A					2	21.33
MHP-A		2	24.17			
UDMA		0.5	6.04		0.5	5.33
[0249] AOT-100		0.25	3.02			
乙酸乙酯		0.5	6.04		4	42.67
CPQ			1.69			1.70
EDMAB			1.16			1.21
DPIPF6			1.06			1.10
RN-50	0.1		1.21		0.5	5.33
LA 010	0.25		3.02			
总:	4.3	3.75	100	1.85	7.15	100.00
对牙釉质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)			8.4(3.3)			18.2(2.0)
对牙本质的剪切粘接强度(MPa) (标准偏差)			13.4 (2.0)			20.8 (1.0)

[0250] 实施例 48-55

[0251] 自蚀粘合组合物 (油包水乳液)

[0252] 通过根据下面顺序混合表 14 的成分制备自蚀粘合组合物 (实施例 48-55):

[0253] 1. 通过将水乳化进有机成分制备溶液 A。

[0254] 2. 通过将水 / 溶剂乳化进有机成分制备溶液 B。

[0255] 3. 搅拌下将溶液 A 和溶液 B 混合到一起。

[0256] 4. 将纯 RN-50 混合进合并的乳液中。

[0257] 5. 将光引发剂 (PI) 混合进合并的乳液中。

[0258] 得到的粘合组合物 (实施例 48-55) 的混合成分列于表 15 中。

[0259] 根据本发明所述的测试方法和实施例 13-24 所述的内容,通过将每种粘合组合物 (实施例 48-55) 涂覆至牙釉质和牙本质表面,来进行一系列剪切粘接强度测试。测试结果列于中表 15。

[0260]

成分	A (g)	B (g)	A + B (g)	加入的 RN-50 (g)	加入的 PI (g)	重量份 (总)
HEMA	2.200		2.200			20.95
BisGMA	0.550		0.550			5.24
水	1.100		1.100			13.62
VBP	0.220		0.220			2.10
MDP (或 MHP)		1.452	1.452			13.83
乙酸乙酯 或 TEGDMA		2.948	2.948			28.08
水		0.330	0.330			
UDMA		1.100	1.100			10.48
RN-50				0.2		1.90
CPQ					0.16	1.52
EDMAB					0.13	1.24
DPIPF6					0.11	1.05
总:	4.070	5.830	9.900	0.2	0.40	100

[0261]

表 15
粘合组合物(实施例 48-55)

成分 (重量份)	实施例 48	实施例 49	实施例 50	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55
HEMA	20.95	20.95	20.95	20.95	20.95	20.95	20.95	20.95
BisGMA	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24
水	13.62	13.62	13.62	13.62	13.62	13.62	13.62	13.62
VBP	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
MDP-A	13.83				13.83			
MDP-B		13.83				13.83		
MHP-A			13.83				13.83	
MHP-B				13.83				13.83
乙酸乙酯	28.08	28.08	28.08	28.08				
TEGDMA					28.08	28.08	28.08	28.08
UDMA	10.48	10.48	10.48	10.48	10.48	10.48	10.48	10.48
RN-50	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
CPQ	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52
EDMAB	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
DPIPF6	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
总:	100	100	100	100	100	100	100	100
对牙釉质的剪切粘 接强度(MPa)(标准 偏差)	16.5 (3.0)	12.7 (1.6)	10.9 (1.8)	10.1 (1.5)	9.8 (4.6)	10.7 (4.4)	11.8 (2.7)	12.1 (3.0)
对本质的剪切粘 接强度(MPa)(标准 偏差)	16.0 (1.7)	15.3 (2.5)	12.1 (4.3)	6.4 (1.8)	9.7 (2.3)	12.4 (3.9)	15.5 (5.5)	15.0 (5.0)

[0262] 实施例 56-57

[0263] 自蚀粘合组合物(油包水乳液)

[0264] 通过混合表 16 所列成分制备自蚀粘合组合物 (实施例 56 和 57)。实施例 56 是非水性组合物,包括可聚合的酸磷酸酯,其他可聚合成分,光引发剂体系和可聚合的表面活性剂。实施例 57 与实施例 56 相同,除了按实施例 13-24 所述加入水 (3.4%),形成透明液体微乳液。

[0265] 根据本发明所述的测试方法,通过将每种粘合组合物 (实施例 56 和 57) 涂覆至牙齿表面,来进行剪切粘接强度测试。在涂覆前,略微润湿牙齿表面 (可观察到的水占牙齿表面的 50%)。

[0266] 对于每种试样而言,用牙科涂覆刷将约 60mg 的粘合组合物涂覆至牙齿表面,并在整个牙齿表面上快速搅动 20 秒。然后使用温和到中等的气流,干燥粘合剂涂层约 3-5 秒,使其变薄。在第一涂层和 (仅对于实施例 57) 空气干燥的第一粘合剂涂层上第二次涂覆粘合剂。用 XL3000 牙科固化灯立即固化涂层 10 秒,根据本发明所述的测试方法测定对牙釉质和牙本质表面的剪切粘接强度。测试结果列于表 16 中。

[0267] 重复实施例 57 的过程,除了在涂覆粘合组合物之前,用牙科涂覆刷将加入的水置于牙齿表面上。剪切粘接强度结果对于牙釉质是 15.4(1.9)MPa,对于牙本质是 18.1(11.7)MPa。

[0268]

成分(重量份)	实施例 56	实施例 57
NPGDMA	9.1	8.8
TEGDMA	24.3	23.5
BisGMA	30.5	29.4
MHP	17.7	17.1
RN-50	4.7	4.5
EtOAc	9.0	8.7
CPQ	2.0	1.9
EDMAB	1.3	1.3
DPI	1.4	1.3
水		3.4
总:	100	100
对牙釉质的剪切粘接强度 (MPa) (标准偏差)	14.6 (3.4)	15.2 (8.1)
对牙本质的剪切粘接强度 (MPa) (标准偏差)	未分析	未分析

[0269] 实施例 58

[0270] 各种光引发剂和电子给体化合物的评价

[0271] 树脂 A

[0272] 通过混合 TEGDMA (24.93 份), BisEMA6 (24.93 份), HEMA-P (49.85 份) 和 BHT (0.30 份) 得到均匀组合物来制备树脂 A。

[0273] 树脂 B

[0274] 通过混合 TEGDMA (24.85 份), BisEMA6 (24.85 份), HEMA-P (49.70 份), CPQ (0.30 份) 和 BHT (0.30 份) 得到均匀组合物来制备树脂 B。

[0275] 各种光引发剂和电子给体化合物与树脂 A 或树脂 B 混合, 根据所述固化测试方法分析得到的组合物的固化。光引发剂和电子给体化合物, 其在树脂中的浓度和溶解度和固化结果列于表 17 中。用加到组合物中的 DPIP6(1 份) 重复研究, 固化结果基本上与未加入 DPIP6 的结果相同。

[0276]

化合物	化合物的物理状态	树脂中化合物的浓度	溶解性/混溶性观察	固化结果
IRGACURE 819	固体	树脂 A 中 2%	溶解	YES
MOST	固体	树脂 A 中 2%	浑浊	YES
DMAPE	固体	树脂 B 中 2%	溶解	NO
DHEPT	固体	树脂 B 中 2%	溶解	NO
EDMAB	固体	树脂 B 中 2%	溶解	YES
4-DMAB	液体	树脂 B 中 2%	不全溶解	YES (soft)
t-BDMA	液体	树脂 B 中 2%	混溶	NO
DMA	固体	树脂 B 中 2%	混溶	YES
DMABN	固体	树脂 B 中 2%	溶解	YES
DMABA	固体	树脂 B 中 2%	溶解	YES (soft)
3-DMAB	固体	树脂 B 中 2%	不全溶解	NO
4-DMABn	固体	树脂 B 中 2%	不全溶解	NO
TEAB	固体	树脂 B 中 2%	溶解	NO
N-PhG	固体	树脂 B 中 2%	不全溶解	NO
N-PhGEE	液体	树脂 B 中 2%	溶解	YES (soft)
DMAEMA	液体	树脂 B 中 2%	混溶	NO
TEA	固体	树脂 B 中 2%	混溶	NO
ATU	液体	树脂 B 中 2%	溶解	NO

[0277] 实施例 59-66

[0278] 自粘合组合物

[0279] 根据下面的一般过程通过混合表 18 的成分来制备实施例 59-66: 混合固化的烯键式未取代的成分, 形成均匀相。随后, 加入引发剂体系成分, 混合得到均匀态。最后, 加入填料和其他成分, 充分分散, 得到均匀糊状组合物。

[0280] 根据本发明所述的测试方法分析实施例 59-66 的贮存稳定性, 结果列于表 18 中。根据本发明所述的测试方法分析实施例 59 和 61-65 的耐压强度, 径向拉伸强度和对牙釉质和牙本质的粘合, 结果列于表 18 中。所有测试的实施例其粘合剂强度对于“未处理的牙釉质”大于 9MPa, 对于“未处理的牙本质”大于 3MPa。

[0281]

表 18
实施例 59-66 的组合物的分析结果

成分(重量份)	实施例 59	实施例 60	实施例 61	实施例 62	实施例 63	实施例 64	实施例 65	实施例 66
TEGDMA	6.9	6.9	6.1	6.9	9.1	6.9	10.6	0
BisEMA6	6.9	6.9	0	0	9.1	6.9	10.6	10.6
BisGMA	0	0	6.1	6.9	0	0	0	0
PEG 400 DMA	0	0	0	0	0	0	0	10.6
GDMA-P	13.8	13.8	12.1	13.8	0	0	0	0
MH-P	0	0	0	0	0	0	3.0	3.0
CMA-P	0	0	0	0	6.1	0	0	0
HEMA-P	0	0	0	0	0	13.8	0	0
BHT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4-DMAB	0	0.7	0	0	0	0	0	0
EDMAB	0.7	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6
CPQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
DPIPF6	0	0	0.1	0	0	0	0	0.1
Zr-Si 填料	69	69	74.9	71.6	74.9	69	75	75
AEROSIL R812S	2.6	2.6	0	0	0	2.6	0	0
EYB	0	0	0	0	0	0	0	0.01
总:	100	100	100	100	100	100	100	100

分析结果:

	> 94	> 66	> 91	> 93	> 92	29	37
贮存稳定性(45°C 天数)	> 94	> 66	> 91	> 93	> 92	29	37
CS (MPa)	421	457	435	337	414	369	NT
DTS (MPa)	88	82	89	698	83	76	NT
对牙釉质的粘合(MPa) (老化前)	13.6	11.4	10.5	9.8	12.0	17.7	NT
对本质的粘合 (MPa) (老化前)	3.8	5.3	5.6	5.2	4.9	4.9	NT
对牙釉质的粘合(MPa) (老化 1 个月/45°C 后)	NT	NT	NT	NT	NT	16.6	NT
对牙釉质的粘合(MPa) (老化 3 个月/45°C 后)	NT	NT	NT	NT	9.7	NT	NT
对本质的粘合(MPa) (老化 3 个月/45°C 后)	NT	NT	NT	NT	4.2	NT	NT

* = 未测试

[0282]

比较例 1

[0283]

按与实施例 59-66 相似的方式,通过混合下面成分得到均匀糊状组合物来制备比

较例 1 (国际公开 WO 02/092021 (Hecht 等人) 中的实施例 3) :TEGDMA(6 份),GDMA-P(13.5 份),EDMAB(0.4 份),CPQ(0.04 份),AEROSIL R-812S(5 份),Ca(OH)₂(1 份),Photac FAS(74 份)和 Cu(OAc)₂(1 份)。根据本发明所述的测试方法分析比较例 1 的贮存稳定性,其贮存稳定性在 45°C 和 90% RH 下小于 3 天。

[0284] 实施例 67

[0285] 自粘合组合物 - 正牙直接粘接方法

[0286] 通过将 Zr-Si 填料水平从 74.9 提高到 83.0 重量份 (和按比例减小其他成分的水平) 来改变自粘合组合物实施例 61,得到自粘合剂实施例 67,在下面的正牙直接粘接过程中作为正牙粘合剂进行分析。

[0287] 将牛牙齿安在丙烯酸假牙基材料上,使得唇表面露出。用水中的轻石浆料清洗安装的牙齿,并漂洗。根据下面的对照方案或发明方案处理潮湿的牙齿 (即,在牙齿上可观察到带有水的湿润牙齿) :

[0288] (1) 对照方案。通过以圆形运动摩擦 3 秒,然后鼓入无油压缩空气,将 TRANSBOND Plus 自浸蚀底物 (SEP,3M Unitek, Monrovia, CA) 涂覆至牙齿。通过注射器将 TRANSBOND XT 正牙粘合剂 (3M Unitek, Monrovia, CA) 涂覆至 10 个不同的 VICTORY SERIES 牙环 (3M Unitek,p/n 017-401) 的粘接基部。将每个牙环压在牙齿上,从粘接基部的外围过度冲洗。

[0289] (2) 发明方案。通过注射器将自粘合组合物 (正牙粘合剂) 实施例 67 涂覆至 10 个不同的 VICTORY SERIES 牙环的粘接基部。将每个牙环压在牙齿上,从粘接基部的外围过度冲洗。

[0290] 静置 60 秒后,用 ORTHO Lite 等离子体弧光固化灯 (3M Unitek) 照射每个牙环中间 3 秒,照射端部 3 秒。然后将粘接的牙环贮存在 37°C 水中 24 小时。从水中取出粘接的牙环,用与 INSTRON 4204 测试机连接的测试架垂直的齿龈翼上安装。在咬合翼下将 0.020 英寸直径的标准圆线 (3M Unitek, p/n 211-200) 围成圈,并与测试机的十字头连接。十字头移动至线端后,设置到以 0.2 英寸 / 分钟移动,直到牙环脱粘接。记录使牙环脱粘接所需的峰力,除以粘接基部面积,定义成粘接强度。粘接强度结果为 10 次测量的平均值,如下:

[0291] (1) 对照方案:平均粘接强度 = 18.0MPa

[0292] (2) 发明方案:平均粘接强度 = 10.6MPa

[0293] 实施例 68

[0294] 自粘合组合物 - 正牙间接粘接方法

[0295] 通过不包括 DPIP6 成分 (0.1 重量份) 来改变自粘合组合物实施例 61,得到自粘合剂实施例 68,在下面的正牙间接粘接过程中作为正牙粘合剂进行分析。(对于间接粘接而言,选择低粘度粘合剂 (实施例 68),以降低盘固定后冲洗的必要性)

[0296] 将牛牙齿安在丙烯酸假牙基材料上,使得唇表面露出。将两层 PA0810 (聚乙烯基醇溶液,PTM&W Industries, Inc., Santa Fe Springs, CA) 涂覆到 ("分离层") 每个牙齿上,并干燥。将含有 TRANSBOND XT 正牙粘合剂的牙环压在每个牙齿上,冲洗干净,用 ORTHO Lite 固化灯从中间到端部照射 3 秒,固化粘合剂。少量 MEMOSIL 2 咬合材料 (Heraeus Kulzer GmbH&Co., Hanau, Germany) 置于每个牙环上,并压在混合垫片上,使其固化。将正封装在 MEMOSIL 中的每个牙环从各个牙齿上取下。用水中的轻石浆料清洗每个牙齿,在流动水下用牙刷通过搅动清洗每个牙环基部。在粘接之前漂洗所有的牙齿。根据下面的对照

方案或发明方案处理潮湿的牙齿（即，在牙齿上可观察到带有水的湿润牙齿）：

[0297] (1) 对照方案。通过以圆形运动摩擦 3 秒，然后鼓入无油压缩空气，将 TRANSBOND Plus 自浸蚀底物涂覆至牙齿。将 ORTHO SOLO 正牙底物 (Ormco, Orange, CA) 涂覆至上面步骤中制备的 5 个牙环的粘接基部，每次涂覆后用无油压缩空气干燥。使用 MEMOSIL 作为定位器，将每个牙环压在牙齿上。

[0298] (2) 发明方案。通过注射器将自粘合组合物（正牙粘合剂）实施例 68 涂覆至上面步骤中制备的 5 个牙环的粘接基部，每次涂覆后用无油压缩空气干燥。使用 MEMOSIL 作为定位器，将每个牙环压在牙齿上。

[0299] 对于这两个方案而言，将牙环静置 60 秒后，用 ORTHO Lite 固化灯照射牙环中间和端部 20 秒来固化正牙粘合剂。然后从牙环上除去 MEMOSIL。然后将粘接的牙环贮存在 37°C 水中达 24 小时。从水中取出粘接的牙环，并按实施例 67 所述分析粘接强度。粘接强度结果为 5 次测量的平均值，如下：

[0300] (1) 对照方案：平均粘接强度 = 22.4MPa

[0301] (2) 发明方案：平均粘接强度 = 9.5MPa

[0302] 本文中将所有引述的专利、专利申请和公开及电子材料的全部内容都引入作为参考。前述详细说明书和实施例仅用于清楚理解。不应被理解成不必要的限制。本发明不限所示和所述的具体细节，对于本领域所属技术人员明显的变化也包括在权利要求限定的发明内。