(19) **RU** (11) **2 164 130** (13) **C2**

(51) МПК[7] **A 61 K 6/087, A 61 C 13/23**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **94031476/14, 30.12.1992**

(24) Дата начала действия патента: **30.12.1992**

(30) Приоритет: **31.12.1991 US 07/815404**

(43) Дата публикации заявки: **27.03.1996**

(46) Дата публикации: **20.03.2001**

(56) Ссылки: EP 0234934 A, 02.09.1987. US 4645456 A, 24.02.1987. GB 2217989 A, 08.11.1989.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **29.06.1994**

(86) Заявка PCT:
US 92/11290 (30.12.1992)

(87) Публикация PCT:
WO 93/12760 (08.07.1993)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
МИННЕСОТА МАЙНИНГ ЭНД МАНУФАКЧУРИНГ КОМПАНИ (US)

(72) Изобретатель: Стивен М. ЭЙСЕН (US), Ф. Эндрю ЮБЕЛ III (US), Джоел Д. ОКСМЭН (US), Сумита Б. МИТРА (US), Джон В. ФУНДИНГСЛЭНД (US)

(73) Патентообладатель:
МИННЕСОТА МАЙНИНГ ЭНД МАНУФАКЧУРИНГ КОМПАНИ (US)

(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ СВЯЗЫВАНИЯ С ТВЕРДОЙ ТКАНЬЮ ИЛИ НАНЕСЕНИЯ НА НЕЕ ПОКРЫТИЯ (ВАРИАНТЫ), ПЛЕНКА ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ С ТВЕРДОЙ ТКАНЬЮ ИЛИ НАНЕСЕНИЯ НА НЕЕ ПОКРЫТИЯ

(57)

Изобретение относится к стоматологии, а именно к способу предварительной подготовки дентина и получения грунтовочной композиции, которая наносится непосредственно на твердую ткань. Изобретение имеет особое значение для адгезии к склеротическому дентину и цервикальной эмали или нанесению на них покрытия или для адгезии к твердой ткани или нанесения на нее покрытия в среде с высокой влажностью. Грунтовочная композиция обеспечивает очень прочные связи с дентином. Способ включает этапы: (а) нанесения на твердую ткань адгезионно эффективных количеств кислоты и диспергируемого в воде пленкообразователя, включающего полимер и (б) отверждения пленкообразователя. Описываются грунтовочные композиции для использования в данном способе, включающие смесь кислоты и пленкообразователя с полимером перед отверждением, при этом смесь представлена в виде пленки на поверхности твердой ткани. 5 с. и 48 з.п.ф-лы, 15 табл.

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

(19) **RU** (11) **2 164 130** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **A 61 K 6/087, A 61 C 13/23**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **94031476/14, 30.12.1992**

(24) Effective date for property rights: **30.12.1992**

(30) Priority: **31.12.1991 US 07/815404**

(43) Application published: **27.03.1996**

(46) Date of publication: **20.03.2001**

(85) Commencement of national phase: **29.06.1994**

(86) PCT application:
US 92/11290 (30.12.1992)

(87) PCT publication:
WO 93/12760 (08.07.1993)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25, str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
MINNESOTA MAJNING EhND MANUFAKChURING KOMPANI (US)

(72) Inventor: Stiven M. EhJSEN (US), F. Ehndrju JuBEL III (US), Dzhoel D. OKSMEhN (US), Sumita B. MITRA (US), Dzhon V. FUNDINGSLEhND (US)

(73) Proprietor:
MINNESOTA MAJNING EhND MANUFAKChURING KOMPANI (US)

(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) METHOD OF JOINING COATING WITH SOLID TISSUE OR APPLYING COATING ON SOLID TISSUE (VERSIONS), FILM FOR JOINING WITH SOLID TISSUE OR APPLYING COATING ON SOLID TISSUE

(57) Abstract:

FIELD: stomatology. SUBSTANCE: invention relates to preliminarily treating dentine and preparing priming composition to be directly applied on solid tissue. Invention places special emphasis on adhesion of coating material to sclerotic dentine and cervical enamel to be coated under high moisture conditions. Priming composition ensures very strong linkage with dentine. First, adhesion-effective amounts of acid and dispersed in water polymer-containing film-forming material are applied on solid tissue, after which film-forming material hardens. Suitable priming compositions including mixture of acid and film-forming material with polymer are presented in the form of film on the surface of solid cloth. EFFECT: increased coating-to-dentine adhesion. 53 cl, 15 tbl, 16 ex

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

Это изобретение относится к способу связывания с твердой тканью. Это изобретение также относится к связующим композициям для применения на твердой ткани.

В последние годы в зубоврачебной области наблюдается повышенный интерес к связующим веществам, которые соединяются с твердыми тканями, такими, как дентин. Силы, возникающие в результате сокращения при полимеризации зубных пломбировочных материалов, свидетельствуют о том, что для связывания пломбировочных материалов с твердыми поверхностями во время клинических процедур in vivo была бы желательной минимальная прочность адгезии. Например, M. Jensen, "Усадка при полимеризации и микропросачивание", Международный симпозиум по вопросам последующих композитных полимерных зубных пломбировочных материалов, 243-244 (1985), сообщает о силе сокращения в 7,3 МПа для традиционных композитных материалов. Во многих случаях минимальная прочность адгезии не достигается в результате прямой связи между дентином и ротовой полостью через зазоры между зубным пломбировочным материалом и стенками полости. Это может быть причиной частично жалоб пациента на неприятные ощущения и раздражения пульпы и воспаления. См. Tao, "Зависимость между силами связывания дантина и проницаемостью дентина", Зубоврачебные материалы", т. 5, 133-139 (1989).

Недавно в лаборатории правопреемника этого изобретения был разработан новый способ грунтовки, поступивший на коммерческий рынок как Scotch Bond2™, отверждающийся на свету зубной адгезив совместно с Scotchprep™ грунтовкой для дентина (коммерчески доступный от 3M). В результате этого способа грунтовки достигаются средние значения прочности на сдвиг in vitro, превышающие 20 МПа. Патент США N 4,719,149 описывает изобретение, относящееся к пленкообразователю, растворимому в кислоте и воде, используемому для грунтовки твердой ткани (например, дентина). Степень кислотности (pKa) кислоты ниже или равна кислотности фенола. Соль (-ли) кальция кислоты растворимы в пленкообразователе. Пленкообразователь включает различные дифункциональные и монофункциональные мономеры и необязательно растворители, предпочтение отдается 2-гидрокси-этилметакрилату и воде.

Патент США 4,535,102 описывает связующий материал покрытия для твердой ткани, включающий (1) полимер с кислотным числом от 30 до 700, в состав структурных единиц которого входит гидрофобная группа и две карбоксильные группы или одна карбоксильно-ангидридная группа, связанная с полимером, и (2) полимеризуемое виниловое соединение или смесь этого полимеризуемого винилового соединения и органического соединения титаната.

Патент США N 4,806,381 описывает олигомерные и преполимерные органические соединения, которые содержат как полимеризуемые ненасыщенные группы, так и кислотные радикалы, их соли или их реактивно-производные радикалы. Соединения связываются с биологическими субстратами, такими, как зубная ткань.

Патент США N 4,732,943 описывает связующее вещество, включающее (а) конденсат ε-капролактона с одним или более акриловым мономером, содержащим гидроксигруппы, и (б) полимер, содержащий соединяющие группы, способные связываться с дентином.

Одним из главных лимитирующих факторов этих изобретений является трудность связывания с твердой тканью, которая находится во влажном состоянии. Это требует поддержания поверхности зуба сухой во время грунтования, что на практике очень трудно достичь. Например, полость рта обычно влажная, твердая ткань подвержена проникновению жидкости из полости пульпы. Считается, что восприимчивость поверхности зуба к смачиванию жидкостью представляется функцией близости подготовленной поверхности к полости пульпы. Рядом с пульпой маленькие каналы располагаются очень близко друг к другу и содержание воды глубоко расположенного дентина очень велико. См. Пашли, "Дентин: Динамичный субстрат", Сканирующая микроскопия, т. 3, N 1, 161-176 (1989).

Кроме того, зубные материалы слабо связываются со склеротическим дентином и цервикальной эмалью. Склеротический дентин характеризуется как сверхминерализованный дентин (т. е. содержание каналов дентина минерализовано), и его окраска может изменяться от прозрачного до темно-желтого или желто-коричневого.

Данное изобретение предусматривает предварительную обработку (грунтовку), которой подвергается непосредственно твердая ткань. Изобретение имеет особую ценность для связывания со склеротическим дентином и цервикальной эмалью или их покрытия или для связывания с твердой тканью или ее покрытия в среде с высокой влажностью. Грунтовка обеспечивает образование очень прочных связей с дентином (включая склеротический дентин), демонстрирующих прочность на сдвиг до 30 МПа при испытании на сдвиг с применением процедуры, описываемой ниже. Отвечающие современным требованиям испытания подтверждают, что может быть получена очень прочная адгезионная связь с незначительным или невыявленным микропросачиванием. Грунтовочные материалы по изобретению могут быть на водной основе, значительно уменьшая тем самым необходимость накладывать их на сухой участок. Грунтовочные материалы изобретения действуют очень хорошо в средах с высокой влажностью или при сцеплении их со склеротическим дентином.

Объектом изобретения является способ адгезии к твердой ткани или нанесения на нее покрытия, включающий этапы:

(а) нанесения на твердую ткань адгезионно эффективных количеств кислоты и диспергируемого в воде пленкообразователя, включающего полимер и

(б) отверждение этого пленкообразователя.

В терминах данного изобретения "отверждение" определяется как образование полимера, ковалентно или ионно образующего поперечные связи, в противоположность простому высушиванию заранее

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

приготовленного раствора полимера в носителе-растворителе или простому охлаждению предварительно расплавленного термопластичного полимера.

Настоящее изобретение также относится к новым грунтовочным композициям, применяемым в данном способе и включающим смесь кислоты и пленкообразователя, содержащего полимер, перед этапом отверждения, при этом данная смесь находится в виде пленки на поверхности твердой ткани.

Согласно настоящему изобретению твердые ткани, с которыми можно связывать или на которые можно наносить покрытия, включают ткани человека и животного, такие, как зубы (включая составляющие части: эмаль, дентин и цементное вещество зуба), кость, ногти и копыта. Изобретение имеет особенную ценность для адгезии к дентину или нанесения на него покрытия, к склеротическому дентину, эмали и цервикальной эмали.

Кислоту и пленкообразователь можно наносить на твердую ткань одновременно или последовательно. Если они наносятся последовательно, тогда желательно, чтобы кислота смывалась с твердой ткани (например, с помощью полоскания водой) перед наложением пленкообразователя, или же пленкообразователь можно наносить на кислоту без промежуточного полоскания. Для краткости включающие пленкообразователь составы будут иногда называться как "грунтовка" независимо от того, применяется ли способ одновременного или последовательного наложения. Так, когда кислота и пленкообразователь наносятся на твердую ткань одновременно, в этом случае кислота и пленкообразователь будут иногда называться здесь обобщенно как "грунтовка". Когда кислота и пленкообразователь наносятся на твердую ткань последовательно, тогда кислота, если она присутствует в растворителе, будет иногда здесь называться как "травитель", а пленкообразователь иногда будет называться как "грунтовка".

В одном варианте способа, согласно изобретению, грунтовка остается на твердой ткани в течение нужного периода времени, легко улетучивающиеся растворители удаляются из нее (например, с помощью высушивания воздухом) с целью модификации поверхности твердой ткани и сохранения остаточной пленки на поверхности твердой ткани (и в случае дентина для образования "гибридного слоя" с твердой тканью), остаточная пленка покрывается слоем дополнительного пленкообразователя (дополнительный пленкообразователь может быть растворимым или не растворимым в воде, но предпочтительно он должен образовывать однородный раствор при комбинировании его с остаточной пленкой), затем дополнительный пленкообразователь и остаточная пленка отверждаются и по желанию покрываются композитным, пломбировочным материалом, стекловидным мономерным цементом, герметиком или другим отверждающимся покрытием (здесь и далее такие композиты, пломбировочные материалы, стекловидные иономерные цементы, герметики и другие отверждающиеся покрытия будут называться обобщенно "пломбировочными"). В данном тексте, "твердая ткань с модифицированной поверхностью" обозначает твердую ткань, которая подвергалась обработка грунтовочным составом по изобретению. В данном тексте, "гибридный слой" относится к слою дентина, усиленного полимером, который состоит из коллагена и, возможно, гидроксиапата, который впитывается и окружается мономерами, олигомерами и полимерами пленкообразователя и, по желанию, дополнительным пленкообразователем. Таким образом, изобретение относится к грунтованию твердой ткани с целью улучшения прочности связи или увеличения долговечности накладываемого на нее пломбировочного материала или вещества покрытия.

Кислоты, применяемые в настоящем изобретении, могут быть неорганическими или органическими кислотами, и если органическими, то они могут быть мономерными, олигомерными или полимерными. По желанию, вместо кислоты как таковой может быть использован предшественник кислоты, такой, как кислотный ангидрид, например, 4-Метакрилоксиэтил-Тримеллитат-Ангидрид (4-МЕТА), галоидангидрид (включая неорганические галоидангидриды, такие, как кислоты Льюиса, например, хлорид окиси железа, и органические галоидангидриды) или сложный эфир с целью обарзования нужной кислоты in situ. Пригодные кислоты включают неорганические кислоты, карбоновые кислоты, сульфокислоты и фенолы, причем предпочтение отдается карбоновым кислотам, алкилсульфокислотам, арилсульфокислотам и фосфиновым кислотам.

Показатель кислотности кислоты (pKa) в воде меньше или равен показателю кислотности фенола. Желательно, чтобы pKa кислоты составлял от примерно -20 до +10, наиболее желательно, от примерно -10 до +5.

Применяемая одновременно с пленкообразователем кислота должна быть достаточно растворимой в пленкообразователе и в достаточном количестве (включая любые необязательные сорастворители, присутствующие в пленкообразователе), чтобы обеспечить нужную степень адгезии для особой твердой ткани, на которую она наносится. Например, на дентине степень адгезии, предпочтительно, является достаточной при среднем значении прочности на сдвиг, равном, по крайней мере, 7 МПа, и более предпочтительно, по крайней мере, 12 МПа. Предпочтительно, на дентине степень адгезии является достаточной при обеспечении среднего значения прочности на сдвиг во влажной среде (т.е. при применении во влажной полости при комнатной температуре с относительной влажностью, превышающей примерно 90%), равного, по крайней мере 5 МПа, более предпочтительно, по крайней мере, 7 МПа и наиболее предпочтительно, по крайней мере, 12 МПа.

Предпочтительно, чтобы кальциевая соль кислоты также была растворима в пленкообразователе (включая любые необязательные сорастворители, присутствующие в пленкообразователе) или в травильном растворе (например, когда кислота наносится после пленкообразователя). Для грунтовочных слоев настоящего изобретения могут также

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

применяться кислоты с нерастворимыми солями кальция. Например, когда кислота и пленкообразователь применяются последовательно, кислота может образовать нерастворимую (ые) соль (-ли) кальция, которые не растворяются в необязательном сорастворителе, последовательно нанесенном пленкообразователе (включая любые сорастворители, присутствующие в пленкообразователе), или и в том, и в другом. Однако, эти соли могут быть смыты с твердой ткани полосканием перед применением пленкообразователя, чтобы не оказать вредного влияния на адгезию.

"Растворимая" соль или кальциевая соль кислоты понимается как кислота или соль, которая, при смешивании с пленкообразователем (включая любые необязательные сорастворители, присутствующие в пленкообразователе) в нужных условиях применения, растворяется, образуя однородную жидкую смесь. Такие условия применения включают температуру (например, температуру тела), время (например, "время простоя", которое представляет собой количество времени, в течение которого грунтовочный слой остается на поверхности твердой ткани переотверждением пленкообразователя) и концентрацию (например, концентрацию кислоты и соли кальция, которая может быть получена в пленкообразователе, когда грунтовочный слой наносят на содержащую кальций твердую ткань, такую, как зубы и кости). Альтернативно, когда кислоту и пленкообразователь наносят последовательно, "растворимая" кислота или кальциевая соль кислоты понимается как кислота или соль, которая, при смешивании с необязательным сорастворителем при необходимых условиях применения, растворяется, образуя однородную жидкую смесь.

Кислота может быть в жидком или твердом виде; если в твердом, то она должна быть растворена в подходящем растворителе, чтобы обеспечить смачивание твердой ткани этой кислотой. Жидкие кислоты могут также растворяться в подходящем растворителе, например, с целью облегчения смачивания. Предпочитаемыми растворителями для кислоты являются совместные растворители пленкообразователя, представленные далее более детально.

Пригодные неорганические кислоты включают HBr, HCl и HNO_3. Пригодные органические кислоты включают уксусную кислоту, а-хлорпропионовую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоту, акриловую кислоту, бензолсульфокислоту, бензойную кислоту, бромуксусную кислоту, 10-камфорнохинонсульфокислоту, 10-камфорносульфокислоту, хлоруксусную кислоту, цитраконовую кислоту, лимонную кислоту, дибромуксусную кислоту, дихлоруксусную кислоту, ди-ГЭМА сложный эфир 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты, 2,4-динитрофенол, муравьиную кислоту, 2-гидрокси-4-метоксибензофенон-5-сульфокислоту, маленовую кислоту, метакриловую кислоту, 2-нафталинсульфокислоту, азотную кислоту, щавелевую кислоту, паранитрофенол, фенол, фосфорную кислоту, эфиры фосфористой кислоты (такие, как 2,2'-бис(а-метакрилокси-б-гидроксипропоксифенил)-пропан-дифосфонат (Бис-ГМА-дифосфонат), дибутил-фосфит, ди-2-этил-гексилфосфат, ди-2-этил-гексилфосфит, гидроксиэтил-метакрилат-монофосфат, глицерил-диметакрилат-фосфат, глицерил-2-фосфат, глицерилфосфорную кислоту, метакрилоксиэтил-фосфат, пантаэритрит-триакрилат-монофосфат, пентаэритрит-триметакрилат-монофосфат, дипентаэритрит-пантаакрилат-монофосфат и дипентаэритрит-пентаметакрилат-монофосфат), пивалиновую кислоту, пропионовую кислоту, серную кислоту, толуол-сульфокислоту, трибромуксусную кислоту, трихлоруксусную кислоту, трифторуксусную кислоту, трифторметансульфокислоту и тригидробензойную кислоту. По желанию могут быть использованы смеси этих кислот.

Когда кислоту и пленкообразователь наносят одновременно, тогда предпочитаемое количество растворяемой в пленкообразователе кислоты составляет от примерно 0,001 М до предельного значения растворимости. Оптимальное количество зависит частично от показателя кислотности (pKa) кислоты. Например, для сульфокислот предпочтительны значения концентрации от примерно 0,01 до 0,05 М. Когда кислота и пленкообразователь наносятся последовательно, в таком случае предпочитаемое количество растворяемой в совместном растворителе кислоты составляет примерно от 0,001 М до предельного значения растворимости. Оптимальное количество зависит частично от pKa кислоты.

Пленкообразователь представляет собой диспергируемое в воде вещество или диспергируемую в воде смесь вещества, такие вещества могут быть органическими мономерами, олигомерами, полимерами или сорастворителями, причем пленкообразователь содержит, по крайней мере, один полимер перед этапом отверждения, и он способен образовывать отверждающуюся (например, полимеризующуюся) сплошную или наполовину сплошную пленку на поверхности твердой ткани. "Диспергируемый в воде" пленкообразователь диспергируется в воде или более желательно растворяется в воде (исключительно в любой воде, которая может присутствовать в пленкообразователе), по крайней мере, до 5 вес.%. Наиболее предпочтительно, чтобы пленкообразователь мог смешиваться с водой во всех пропорциях. Для краткости, диспергируемый и растворяющийся будут иногда обобщенно называться как диспергируемый. "Растворимость" обозначает способность вещества образовывать раствор, т.е. или истинный раствор, или коллоидный раствор. Истинный раствор представляет собой однородно диспергированную смесь на молекулярном или ионном уровне одного или более веществ (растворенного вещества) в одном или более веществ (растворителе). Эти обе части раствора называются фазами. Коллоидная дисперсия часто называется раствором. Так как коллоидные частицы по размеру больше молекул, совершенно неправильно называть такие дисперсии растворами; однако, такой термин широко применяется в литературе.

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

"Диспергируемость" обозначает способность вещества образовывать дисперсию, т.е. двух-фазную систему, где одна фаза состоит из мелко разделенных частиц (часто в рамках коллоидного размера), распределенных в массе другого вещества, при этом частицы являются дисперсной или внутренней фазой, а масса другого вещества сплошной или внешней фазой.

Предпочитаемые пленкообразователи содержат одно или более веществ с достаточным количеством диспергируемых в воде групп, таких, как гидроксильные группы, карбоксильные группы, группы сульфокислоты, катионные соли (например, группы аммония, фосфония и сульфония), амидные связи или полиэфирные связи, чтобы обеспечить диспергируемость в воде пленкообразователя. Пленкообразователь, перед удалением любых летучих компонентов, предпочтительно увлажняет твердую ткань и наиболее предпочтительно имеет достаточно низкую вязкость, чтобы заполнить промежутки, которые уже существуют в поверхности твердой ткани или которые образовались в ней в результате воздействия кислоты. После удаления всех летучих компонентов пленкообразователь предпочтительно обладает достаточно высокой вязкостью, чтобы сопротивляться смещению под действием дентальных жидкостей или других посторонних жидкостей. Для лучшего отверждения пленкообразователь предпочтительно содержит одно или больше полимеризующихся веществ. Особенно предпочитаются дополнительные полимеризующиеся вещества (например, виниловые соединения, такие, как акрилаты и метакрилаты). Пленкообразователь может также содержать соответствующие катализаторы полимеризации (например, фотоинициаторы) для облегчения отверждения пленкообразователя.

Пригодные полимерные компоненты в пленкообразователе включают линейные, разветвленные или циклические полимеры, образованные перед этапом отверждения. В смысле данного изобретения полимер представляет собой химическое соединение, по крайней мере, с двумя повторяющимися звеньями. Это могут быть полимеры этиленово-ненасыщенных мономеров, или они могут быть полимерными соединениями, как сложный полиэфир, полиамид, простой полиэфир, полиэтиленгликоль, полиэтиленгликоль-диметакрилат и диакрилат, полисахарид, целлюлоза, полипропилен, полиакрилонитрил, полиуретан, поли(винилхлорид), поли(метилметакрилат), фенол-формальдегид, меламин-формальдегид и формальдегидмочевина. По желанию могут быть использованы смеси таких полимеров.

Предпочитаемыми полимерами являются полимеры этиленовоненасыщенных мономеров. Эти полимеры могут быть гомо- или сополимерами и могут содержать гидрофильные или гидрофобные группы. Полимер может по выбору содержать кислотные группы, соли или их реактивные производные группы. Особенно предпочитаемые полимеры содержат реактивные группы, которые в дальнейшем вступают в реакции (т. е. образуют поперечные связи или сополимеризуются) с другими компонентами пленкообразователя, полимером покрытия (т.е. дополнительным пленкообразователем) или дентальным укрепляющим веществом. Особенно предпочтительны добавочные полимеризующиеся реактивные группы (например, виниловые группы, такие, как акрилаты и метакрилаты). В дентальных стекловидных иономерных цементах часто используются полимеры этиленово-ненасыщенных мономеров. Такие полимеры особенно пригодны в настоящем изобретении, так как они обычно отличаются хорошей биосовместимостью, диспергируются в воде и имеют подходящий молекулярный вес. Особенно предпочитаемые полимеры содержат функциональные группы, которые имеют сродство к твердой ткани. Например, такие группы включают -дикарбониловые группы и группы карбоновой кислоты. Полимерный компонент иономерного цемента часто представляет собой сополимер акриловой кислоты и итаконовой кислоты, хотя могут быть включены и другие мономеры, в данном случае они названы как полиалкеновыми кислотами. См. для общего сведения. Проссер и др. "Достижения в разработке ионных полимеров" - 1, Гл. 5, Изд-во "Прикладные науки" (Лондон и Нью-Йорк, 1983). Недавно такие полимеры были далее модифицированы в лаборатории правопреемника настоящего изобретения путем введения добавочных полимеризующихся реактивных групп, как упоминалось выше. Их получение описано в заявке на европейский патент N 0323120 и в патенте США N 5,130,347.

Пригодные полимерные соединения изобретения имеют средневесовую молекулярную массу перед отверждением более чем примерно 500, желательно, не больше 2000000. Более предпочтительно, полимерные соединения изобретения имеют средневесовую молекулярную массу перед отверждением примерно от 1000 до 1000000, рассчитанную относительно стандарта полистирола с использованием хроматографии на проницаемом геле. Наиболее предпочтительно, полимерные соединения изобретения имеют средневесовую молекулярную массу перед затвердеванием примерно между 5000 и 200000.

Пригодные мономерные компоненты пленкообразователя включают 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат ("ГЭМА"), 2- и 3-гидроксипропилакрилат и метакрилат, 1,3- и 2,3-дигидроксипропилакрилат и метакрилат, 2-гидроксипропил-1,3-диакрилат и диметакрилат, 3-гидроксипропил-1,2-диакрилат и диметилакрилат, пентаэритрит-диакрилат и диметакрилат, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, хлорид, 2-триметиламмоний этилметакрилата, 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфокислота, акриламид, метакриламид, 2-гидроксиэтилакрилат и метакриламид, N,N-бис(2-гидроксиэтил) акриламид и метакриламид, N-алкил-N-гидроксиэтил акриламиды и метакриламиды, 2- и 3-гидроксипропилакриламид и метакриламид, метакриламидопропил-триметиламмониевый

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

хлорид, полиэтиленгликоль-(400)-диакрилат и диметакрилат, глицерол-диметакрилат, глицерол-монометакрилат и моноакрилат, пентаэритрит-триметилакрилат и их смеси. Считается, что там, где подходит мономер акрилата, анологичный метакрилат также будет пригоден.

Пленкообразователь предпочтительно включает один или более пригодных сорастворителей. Сорастворитель (-ли) способствует (-ют) смачиванию твердой ткани и повышению растворимости или диспергированию вещества. Пригодные сорастворители включают воду, спирты, такие, как метиловый, этиловый, 1-пропанол, 2-пропанол и 2-метил-2-пропанол, кетоны, такие, как ацетон и метилэтилкетон, альдегиды, такие, как формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид, акролеин, глютаральдегид и 2-гидрокси-адипальдегид, амиды, такие, как ацетамид и N,N-диметилформамид, и другие вещества, такие, как тетрагидрофуран и диметил сульфоксид. Пленкообразователь предпочтительно содержит примерно менее 95% по весу сорастворителя, более предпочтительно примерно между 15 и 85% по весу совместного растворителя.

Грунтовочный слой может содержать только кислоту и пленкообразователь. Другие активирующие препараты, такие, как катализаторы полимеризации, лекарства, фтористые соединения, индикаторы, красители, смачивающие агенты, тиксотропные вещества и т.п., могут быть включены в грунтовку в зависимости от желания получить нужную степень связующей способности и пригодности для использования на конкретной твердой ткани.

Твердая ткань, на которую наносят грунтовочный слой, предпочтительно, прежде всего очищается традиционными способами (например, с помощью шлифования сверлом), полоскания (например, водой) и высушивания (например, воздухом). По желанию глубокие полости в зубах могут быть герметично покрыты традиционными образующими основу материалами (например, гидроокисью кальция и стекловидным иономерным цементом).

Кислота и пленкообразователь должны оставаться на поверхности твердой ткани достаточно долго, чтобы обеспечить нужную степень грунтования. Продолжительность будет зависеть от конкретной кислоты и конкретного пленкообразователя, от того, одновременно или последовательно применяются кислота и пленкообразователь, от типа твердой ткани и ее предполагаемого использования, а также от времени, которое требуется для выполнения грунтовочной процедуры. Для грунтования дентина и эмали время выдержки менее примерно 5 мин, предпочтительно около 5 с до 1 мин, обеспечивает очень эффективное грунтование, хотя по желанию могут быть использованы более короткие или более длинные промежутки времени.

Как указывалось выше, грунтовочный слой предпочтительно покрывается необязательным слоем дополнительного диспергируемого в воде или не диспергируемого в воде пленкообразователя, а затем отверждается. Предпочтительно, такой дополнительный пленкообразователь сополимеризуется с остаточной пленкой, образованной в результате удаления летучих совместных растворителей с грунтовки, и содержит катализатор полимеризации (предпочтительно, фотоинициатор), способствующий отверждению остаточной пленки и дополнительного пленкообразователя. По желанию, дополнительный пленкообразователь может содержать традиционные наполнители, а также активирующие препараты описанного выше типа. Особено предпочитаемый дополнительный пленкообразователь получается путем комбинирования (1) диметакрилата ("Бис-СМА"), получаемого в результате реакции метакриловой кислоты и диглицидного эфира бис-фенола А с (2) гидрофильным мономером, таким, как НЕМА, гидроксипропилметакрилат или метакриловая кислота. Пригодные для использования в дополнительном пленкообразователе мономеры включают описанные выше мономеры, а также тетрагидрофурфуроловый метакрилат, глицерил-1,3-диметакрилат, триэтиленгликоль-диметакрилат, этилметакрилат, -гексилметакрилат, полиэтиленгликоль-диметакрилат ("ПЕГДМА") и 1,6-гександиол-диметакрилат. Необязательный дополнительный пленкообразователь может содержать полимеры описанного выше типа. Дополнительный пленкообразователь может также содержать сорастворители описанного выше типа.

Катализаторы полимеризации, которые могут быть включены в грунтовку или в дополнительный пленкообразователь, представляют собой самоотверждающиеся или отверждающиеся на свету катализаторы (т.е. катализаторы, чувствительные к актиничному излучению, такому, как излучение в видимой области спектра), приведенные в колонках 28 и 29 Патента США N 4,539,382, галоидметил- -триазины с замещенным хромофором, такие, как представлено в патенте США N 3,954,475, галоидметил-оксадиазолы с замещенным хромофором, описанные в патенте США N 4,212,970, а арилйодониевые соли, описанные в заявке на Европейский патент 0 290 133.

Как упоминалось также выше, грунтовочный слой и необязательный дополнительный пленкообразователь, предпочтительно, покрываются традиционным укрепляющим или покрывающим веществом. Обработка твердой ткани может быть затем завершена традиционными способами. Например, на зубной ткани грунтовочный слой может покрываться зубным адгезивом, зубным иономерным цементом и/или зубным пломбировочным веществом и использоваться, например, для восстановления зубов, установления коронок, мостов и других зубопротезных устройств для сцепления ортодонтных скоб с эмалью, герметизации полостей и трещин или для облицовки дентина, цементного вещества или эмали. На костях и копытах грунтовочный слой может быть использован вместе с обычным наполняющим или не наполняющим кость цементом (например, цемент на основе метилметакрилата) для заполнения трещин или дефектов. На ногтях грунтовочный слой может быть использован вместе с традиционным полимеризующимся ногтевым покрытием для укрепления ногтей, изменяя их

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

формы, цвета или гладкости или прикрепления искусственного ногтя.

Связующие составы настоящего изобретения особенно хорошо подходят для использования в ротовой полости с высокой влажностью. Значения влажности во рту могут сильно колебаться в зависимости от таких факторов, как испарение при дыхании, просачивание жидкости через зубные каналы и недостаточный контроль за внешними жидкостями со стороны стоматолога. Когда присутствует какой-либо из перечисленных факторов, можно считать, что твердая ткань находится в очень влажной среде. Неожиданно обнаружилось, что высокая адгезионная прочность на сдвиг укрепляющих веществ на зубной твердой ткани могут быть достигнуты без необходимости принимать чрезвычайные меры для защиты ткани от воздействия высокой влажности. Осуществляемые для сравнения in vitro испытания на прочность связи должны предпочтительно осуществляться в камере с высокой влажностью при комнатной температуре, где относительная влажность превышает примерно 90%.

Способ испытания адгезионной прочности.

Адгезия к дентину или эмали грунтовочных слоев изобретения была рассчитана следующим образом.

Прежде всего, зубы (обычно пять зубов коровы, если нет специальной оговорки) одного и того же возраста и внешнего вида частично вставлялись в круглые акриловые диски. Выступающая часть каждого зуба была гладко отшлифована параллельно акриловому диску с помощью кремниево-карбидного абразива Jrade 120 на бумажной основе, закрепленного на гранильном колесе с целью воздействия на дентин или эмаль. В течение этого этапа и последующих этапов шлифования и полирования зубы непрерывно ополаскивались водой. Дальнейшее шлифование и полирование зубов осуществлялось посредством кремниево-карбидного абразива Jrade 320 на бумажной основе, а затем посредством кремниево-карбидного абразива на бумажной основе, закрепленного на гранильном колесе. Отполированные зубы хранились в дистиллированной воде и подвергались испытанию в течение 2 ч после полирования. Отполированные зубы удалялись из воды и высушивались потоком сжатого воздуха.

На подготовленные поверхности зубов затем наносились грунтовочные композиции, как описано в одной из следующих процедур:

Процедура I нанесения - Одну каплю грунтовочной композиции (содержащей различные количества кислоты и пленкообразователя) наносили на каждую отполированную зубную поверхность с помощью щетки и оставляли на 30 - 60 с. Затем грунтовочный слой высушивали сжатым воздухом и подвергали отверждению с помощью 20-секундного облучения установкой "Visilux ^{TM}2" дентального отверждения на свету (коммерчески доступной от 3М).

Процедура II нанесения - Одну каплю грунтовочной композиции (содержащей меняющиеся количества кислоты и пленкообразователя) наносили на каждую отполированную зубную поверхность посредством щетки и оставляли на 30 - 60 с, затем высушивали сжатым воздухом. Наносили покрытие дополнительного диспергированного или не диспергированного в воде пленкообразователя, слегка подсушивали воздухом и покрытие подвергали отверждению с помощью 20-секундного облучения установкой "Visilux 2" дентального отверждения на свету.

Процедура III нанесения - На каждую отполированную поверхность зуба наносили травилку с помощью щетки и оставляли на 15 с, затем высушивали сжатым воздухом. На каждую отполированную поверхность зуба щеткой наносили одну каплю грунтовочной композиции (содержащей меняющиеся количества кислоты и пленкообразователя) и сразу же высушивали сжатым воздухом. Тонкий слой покрытия из дополнительного диспергируемого или не диспергируемого в воде пленкообразователя наносили на каждую поверхность зуба, слегка подсушивали воздухом и подвергали отверждению с помощью 10-секундного облучения установкой Visilux 2 дентального отверждения на свету.

Процедура IV нанесения - На каждую отполированную поверхность зуба щеткой наносили травилку и оставляли на 15 с (если нет другой оговорки), ополаскивали дистиллированной водой, а затем высушивали досуха сжатым воздухом. Одну каплю грунтовочной композиции (содержащей изменяющиеся количества кислоты и пленкообразователя) наносили на каждую отполированную зубную поверхность с помощью щетки и сразу же высушивали сжатым воздухом. Тонкий слой покрытия из дополнительного диспергированного или не диспергированного в воде пленкообразователя наносили на каждую зубную поверхность, слегка обсушивали воздухом и подвергали отверждению с помощью 10-секундного облучения установкой Visilux 2 дентального отверждения на свету.

Процедура V нанесения - В камере с очень высокой влажностью (при температуре 25°С и относительной влажности более 90%) на каждую отполированную зубную поверхность щеткой наносили травилку, оставляли на 15 с (если нет другой оговорки), ополаскивали дистиллированной водой и затем высушивали сжатым воздухом. Одну каплю грунтовочной композиции (содержащей изменяющиеся количества кислоты и пленкообразователя) наносили на каждую отполированную поверхность зуба с помощью щетки и сразу же высушивали сжатым воздухом. Тонкий слой покрытия из дополнительного диспергируемого или не диспергируемого в воде пленкообразователя наносили на каждую зубную поверхность, слегка подсушивали воздухом и подвергали отверждению с помощью 10-секундного облучения установкой Visilux 2 дентального отверждения на свету.

Заранее приготовленные пресс-формы, выполненные из листа "Тефлона" толщиной 2 мм со сквозным отверстием диаметром 4 мм, закрепляли на каждом подготовленном зубе таким образом, что центральная ось отверстия в форме подходила к поверхности зуба. Отверстие в каждой форме заполняли отверждающимся на свету дентальным пломбировочным веществом (обычно оттеночным укрепляющим веществом с универсальным товарным знаком "P-50^{TM}", доступным от 3М) и повергали отверждению под действием 20-секундного облучения.

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

Считается, что выбор пломбировочного вещества может повлиять на значения прочности связи, полученные для данной адгезионной системы. Например, некоторые адгезионные системы настоящего изобретения обеспечивают очень прочные связи с твердой тканью, которые ослабевают, как считается, на границе пломбировочного и адгезионного слоя или в массе пломбировочного вещества и не на границе адгезионного слоя с твердой тканью. Пломбировочное вещество с более высокой прочностью может увеличить измеренную прочность связи для данных адгезионных систем. Следовательно, должны быть проведены сравнения между различными адгезионными системами, там, где это возможно, с использованием одинаковых пломбировочных материалов. Зубы и пресс-формы оставляли примерно на 5 мин при комнатной температуре, затем погружали в дистиллированную воду при 37°C на 24 ч, если нет специальной оговорки. Затем формы аккуратно снимали с зубов, оставляя отлитую каплю пломбировочного материала, прикрепленную к каждому зубу.

Прочность адгезии измеряли путем закрепления акрилового диска в держателе, образованном пластинами прибора "Instron", при этом отполированную зубную поверхность располагали параллельно направлению тягового усилия. Вокруг капли из пломбировочного материала, рядом с отполированной поверхностью зуба помещали петлю из ортодонтной проволоки (с диаметром 0,44 мм). Концы ортодонтной проволоки зажимали захватывающими пластинами прибора "Instron", подвергая связь напряжению сдвига. Связь повергалась напряжению до тех пор, пока она (или дентин, или капля) не разрывалась, при скорости ползуна 2 мм/мин.

Для иллюстрации выполнения настоящего изобретения ниже представлены следующие примеры, которые не должны рассматриваться как ограничивающие его объем. Если нет специального указания, все части и проценты даны по весу.

Пример 1

Используя вышеупомянутый способ испытания на адгезионную прочность и процедуру I нанесения, было рассчитано среднее значение прочности на сдвиг на дентине и эмали нескольких грунтовочных композиций. Грунтовочные материалы были приготовлены из водных растворов различных полимеров, мономеров и необязательно малеиновой кислоты, как перечислено в Таблице 1. В приведенной ниже таблице указаны номер опыта, ингредиенты и среднее значение прочности на сдвиг на эмали и дентине (в МПа).

Размер образца () для каждой партии в этом и следующих примерах был равен 5, если специально не указано.

Приведенные выше данные иллюстрируют адгезию к дентину или эмали, полученную в том случае, когда несколько грунтовочных составов наносят одновременно на твердую ткань. Во всех перечисленных выше опытах использовали полимер, мономер и воду. В опытах 2, 3, 4 и 5 дополнительно использовали малеиновую кислоту.

Пример 2

Используя описанный выше способ испытания на прочность адгезии и Процедуру I нанесения, было подсчитано среднее значение прочности на сдвиг на эмали нескольких грунтовочных композиций. Грунтовочные композиции были составлены из водных растворов различных полимеров, ГЭМА и малеиновой кислоты, как указано в Таблице 2. Каждая грунтовочная композиция дополнительно содержит 0,005 частей CPQ. Используемые в этом примере полимеры были получены в результате реакции VBP, MOSTOL и TMDU. Раствор с 69 частями тетрагидрофурана ("ТГФ") и 0,6 частями MOSTOL медленно добавляли к раствору, содержащему 44,4 части ТГФ, 1,32 части TMDU и 0,5 частей дилаурата дибутилолова ("ДЛДБО"), и нагревали при 40°C в течение 18 ч с помощью сухой воздушной атмосферы. Четыре полимерных состава получали в результате реакции упомянутого выше раствора с полимером VBP. Полимер, функционилизированный на 3% триазином (т. е. приблизительно 3% веса конечного полимера представлено триазиновой частью), получали при медленном добавлении 0,75 частей триазина (т.е. без учета веса, приходящегося на компонент TMDU или растворитель) к 25 частям полимера VBP. Реакция проходила при 40°C в течение 18 ч в присутствии катализатора ДЛДБО в сухой воздушной атмосфере. Полученный полимер осаждали в этилацетате и высушивали в вакуумной печи для удаления растворителя. Таким же образом, изменяя стехиометрию триазина и VBP, получали полимер, функционализированный на 6%, 9%, и 12% триазином. Приведенная ниже Таблица 2 содержит номер опыта, ингредиенты и среднее значение прочности на сдвиг на эмали.

Пример 3

Используя способ испытания на адгезионную прочность и Процедуру II нанесения, было рассчитано среднее значение прочности на сдвиг на дентине и эмали нескольких грунтовочных композиций. Составы композиций приготавливались на основе водных растворов полимера VBP, ГЭМА и эмалей новой кислоты, как указано в таблице 3. Дополнительный пленкообразователь состоял из 61,9 частей Бис-GMA, 37,1 частей ГЭМА, 0,25 частей CPQ, 0,25 частей гексафторфосфата дифенилиодония ("ДФИГФФ") и 0,50 частей этил-4-диметиламинобензоата ("ЭДМАГ"). Приведенная ниже таблица 3 содержит номер опыта, ингредиенты и среднее значение прочности на сдвиг на эмали и дентине в МПа.

Дополнительные образцы опыта 8 были получены и оставлены в дистиллированной воде при 37°C. Через 7 дней, один месяц и три месяца образцы были удалены из воды и подвергнуты испытанию, как было описано выше. Среднее значение прочности на сдвиг на дентине и эмали для каждого интервала представлены в приведенной ниже таблице 4.

Приведенные выше данные (в таблицах 3 и 4) иллюстрируют адгезию на дентине и эмали, полученную в том случае, когда несколько грунтовочных композиций наносят одновременно на твердую ткань, и за этим следует покрытие из дополнительного пленкообразователя. Данные таблицы 4 свидетельствуют об отличной стабильности связи при воздействии на нее водной среды в

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

течение продолжительного периода времени.

Пример 4

Используя приведенный выше способ испытания на адгезионную прочность и Процедуру III нанесения, было рассчитано среднее значение прочности на сдвиг на дентине и эмали грунтовочной композиции. Травилка состояла из 8 частей малеиновой кислоты и 92 частей воды, грунтовочный раствор содержал 13,3 частей полимера VBP, 39,8 частей ГЭМА и 46,9 частей воды, и дополнительный пленкообразователь содержал 61,9 частей Бис-GMA, 37,1 частей ГЭМА, 0,25 частей СЗЙ, 0,25 частей ДФИГФФ и 0,50 частей ЭДМАБ. Среднее значение прочности на сдвиг на эмали и дентине составило соответственно 27,7 и 16,8 МПа.

Примеры 5 и 6

Используя вышеупомянутый способ испытания на адгезионную прочность и Процедуру IV нанесения, было рассчитано среднее значение прочности на сдвиг на дентине и эмали двух грунтовочных композиций. Травильный грунтовочный состав и дополнительный пленкообразователь Примера 5 являются теми же, что и для Примера 4. Грунтовочный и дополнительный покрывающий пленкообразователь Примера 6 были теми же, что и для Примера 4, однако, травилкой в Примере 6 был травильный гель фосфорной кислоты, содержащий 35 частей фосфорной кислоты, 5,5 частей карбоксила (производство фирмы Дегусса), 0,1 часть метиленового голубого и 59,4 частей воды. Так же, как и в Примере 3, образцы были подвергнуты испытанию после выдерживания в воде при 37°C в течение более одного месяца. Результаты представлены в Таблице 5 в зависимости от времени выдерживания.

Данные Таблицы 5 свидетельствуют о том, что очень допустимые средние значения на сдвиг могут быть достигнуты с грунтовочными композициями, которые содержат или малеиновую кислоту, или фосфорную кислоту. Средняя прочность на сдвиг на дентине и на эмали была продолжительной и устойчивой в течение длительного периода времени.

Пример 7

Адгезия к склеротическому дентину

Сила связывания со склеротическим дентином представляет собой важное свойство, которого не имеют современные адгезионные системы. В данном примере 10 образцов дентина человека, которые характеризовались как склеротические, были подвергнуты испытанию с использованием вышеприведенного способа испытания на адгезионную прочность и Процедуры IV нанесения. Травилка, грунтовка и дополнительный пленкообразователь были теми же, что и в Примере 4. Среднее значение адгезии к склеротическому дентину составило 17,3 МПа, тогда как контрольный адгезив Scotchbond™ 2 (доступный коммерчески от 3М) показал среднее значение прочности на сдвиг менее 3 МПа.

Пример 8

Влияние изменяющейся молекулярной массы

В данном примере полимеры полиэтиленгликоля ("ПЭГ") с разными молекулярными массами были "закрыты на концах цепей" итаконовым ангидридом, янтарным ангидридом или 2-изоцианатэтил-метакрилатом ("ИЭМ"). ПЭГ представлен следующей формулой

H (-O-CH_2-CH_2)$_j$-OH,

где значение j для этой серии полимеров ПЭ (и их закрытых на концах производных) приведено в Таблице 6. Получение полимеров с закрытыми концами приводило к стехиометрической реакции двух эквивалентов закрывающего конец цепи агента к одному эквиваленту полимера, итаконовый ангидрид или янтарный ангидрид присоединялся к ПЭГ-молекуле посредством нагревания компонентов при 90°C в виде неразбавленного раствора (т. е. без растворителя). Реакция контролировалась ядерным магнитным резонансом до исчезновения исходного вещества, когда нагревание прекращалось. ИЭМ связывался с ПЭГ молекулой с помощью реакции ингредиентов в виде раствора в метиленхлориде, содержащего 0,4% катализатора дилаурата дибутилолова в течение 30 мин при 90°C. Растворитель удалялся выпариванием с использованием роторного аппарата для выпаривания.

Используя приведенные выше способ испытания на адгезионную прочность и Процедуру IV нанесения, рассчитывалась прочность на сдвиг на дентине и эмали различных грунтовочных композиций. Травилка и дополнительный пленкообразователь были теми же, что и в Примере 4. Грунтовка состояла из 10 частей указанного полимера (в Таблице 6), 40 частей ГЭМА и 50 частей воды. Таблица 6 приводит среднее значение прочности на сдвиг на эмали и дентине.

Пример 9

Адгезия в среде с высокой влажностью

Этот пример демонстрирует способность композиций по изобретению связываться с декантином при неблагоприятных условиях высокой влажности (т.е. относительная влажность "ОВ" > 90%). Используя приведенный выше способ испытания на адгезионную прочность и Процедуру V нанесения, было подсчитано среднее значение прочности на сдвиг на дентине различных грунтовочных композиций. Травилка и дополнительный пленкообразователь были теми же, что и в Примере 4. Грунтовка для партий 2-9 содержала 10 частей указанного полимера (в таблице 7), 40 частей ГЭМА и 50 частей воды. Грунтовка для партий 10 - 12 содержала 13,3 части полимера, 39,8 частей ГЭМА и 46,9 частей воды. Грунтовка партии I, которая включена в качестве контрольной, состоит из 2,5 частей малеиновой кислоты, 58,5 частей ГЭМА и 39,0 частей воды и не содержит полимера.

Пример 10

Влияние концентрации полимера в грунтовке

Этот пример демонстрирует способность композиций изобретения связываться с дентином при неблагоприятных условиях высокой влажности (ОВ>90%). Используя приведенный выше способ испытания на адгезионную прочность и процедуру V нанесения, было подсчитано среднее значение прочности на сдвиг на дентине различных грунтовочных композиций. Травилка и дополнительный пленкообразователь были теми же, что и в примере 4. Композиция грунтовочного слоя

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

приведена в таблице 8, она иллюстрирует влияние меняющегося количества полимера от 0% (опыт 1) до 50% (опыт 9). Как видно из приведенных в таблице 8 значений адгезии, даже незначительные количества полимера коренным образом улучшают характеристики в среде с высокой влажностью.

Пример 11

Используя приведенный выше способ испытания на адгезионную прочность и процедуру IV нанесения, было подсчитано среднее значение прочности на сдвиг на дентине и эмали грунтовочной композиции в зависимости от времени выдержки и типа кислоты. Травилка содержала или малеиновую кислоту, или фосфорную кислоту в воде, как указано в таблице 9. Грунтовочная композиция и дополнительный пленкообразователь являются теми же, что и в примере 4. Таблица 9 представляет концентрацию кислоты в водном травильном растворе для каждого опыта и полученное среднее значение прочности на сдвиг на эмали и дентине.

Пример 12

Сравнение адгезивов на дентине

В этом примере сравнивают адгезионную способность композиции по изобретению и нескольких известных адгезионных систем связываться с дентином, при неблагоприятных условиях высокой влажности (ОВ >90%). Используя приведенный выше способ испытания на адгезионную прочность и процедуру V нанесения, среднее значение прочности на сдвиг на дентине композиции опыта 2 примера 9 сравнивалось с пятью коммерчески доступными адгезионными системами для дентина. Коммерческие продукты наносились на подготовленный дентин, как рекомендовано их изготовителями.

Упомянутые выше коммерческие адгезионные системы для дентина были также модифицированы путем добавления 10%, 20% или 30% VBP к их соответствующему(-щим) грунтовочному(-ным) компоненту(-там). Модифицированные коммерческие продукты затем были подвергнуты испытанию в условиях высокой влажности, используя приведенный выше способ испытания на адгезионную прочность и процедуру V нанесения (таблица 10а). Таблица 10(б) приводит полученные данные адгезии к дентину и процент VBP, добавленного к грунтовочной (-ным) композиции (-ям). Модифицированные коммерческие продукты наносились на подготовленный дентин, как рекомендовано их соответствующими изготовителями.

Пример 13

Используя приведенный выше способ испытания на адгезионную прочность и процедуру I нанесения, было измерено среднее значение прочности на сдвиг на дентине и эмали нескольких грунтовочных композиций. Иономерная композиция с "тройным отверждением" наносилась поверх грунтовочной композиции вместо пломбировочного материала P-50™. Иономер с тройным отверждением был получен смешиванием порошка и жидкости, как описано ниже, в соотношении 2,2:1. Жидкость была приготовлена смешиванием ингредиентов, приведенных в таблице 11

Таблица 11

Ингредиенты - Части

VBP - 50
Вода - 30
ГЭМА - 20
ДФИГФФ - 1,0
CPQ - 0,25
BHT - 0,10

Порошок содержит стекловидное вещество и две отдельные гранулированные микрокапсулы. Стекловидное вещество было получено прежде всего смешиванием указанных в таблице 12 ингредиентов. Затем ингредиенты расплавлялись в электродуговой печи при 1350-1450°C, выливались из печи тонкой струйкой и подвергались закалке с использованием роликов охлаждения для получения аморфного однофазного фторалюминосиликатного стекла.

Таблица 12

Ингредиент - Количество
SiO_2 - 37
AlF_3 - 23
SrO - 20
Al_2O_3 - 10
$AlPO_4$ - 7
Na_2AlF_6 - 6
P_2O_5 - 4

Стекловидное вещество измельчали на шаровой мельнице для получения порошкообразного шлака с удельной поверхностью 3,0 $м^2/г$, измеренной по способу Брунауэра, Эммета и Теллера ("БЭТ"). Четыре части "А-174" гамма-метакрилоксипропил-триметоксисилана (Union Carbide Corp.), 0,44 части ледяной уксусной кислоты, 25 частей метанола и 25 частей воды смешивали в течение 15 мин при комнатной температуре с получением содержащего силанол раствора. Сто частей полученного стекловидного вещества смешивали с силаноловым обрабатывающим раствором, выдерживали в течение 1,5 ч при комнатной температуре, высушивали в течение ночи при 45°C и просеивали через сито с отверстиями 74 мкм.

Гранулированные, содержащие аскорбиновую кислоту сферические микрокапсулы получали смешиванием 2,38 частей аскорбиновой кислоты в 47,62 частях воды с 366 частями 1%-ного раствора ацетобутирата целлюлозы в этиловом ацетате. Смесь выдерживали при 4°C погруженной в сосуде в бане с ледяной водой и перемешивали при 700 об/мин, 267 частей ледяного n-гексана добавляли к раствору через 30 мин. Гранулированный осадок фильтровали, промывали ледяным н-гексаном, высушивали в вакууме, а затем измельчали в электрической мельнице. Аналогичным способом сферические микрокапсулы, содержащие персульфат калия, получали путем замены на $K_2S_2O_8$ аскорбиновой кислоты.

Путем совместного измельчения в течение 1 ч 100 частей обработанного силанолом стекловидного вещества, 0,55 частей микрокапсул аскорбиновой кислоты и 0,1 часть $K_2S_2O_8$ в микрокапсулах получали порошок с тройным отверждением.

Грунтовочные композиции были приготовлены из водных растворов различных полимеров. ГЭМА и необязательно малеиновой кислоты, как указано в Таблице 13. Ниже в Таблице 13 приведены номер

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

опыта, ингредиенты и среднее значение прочности на сдвиг на эмали и дентине (в МПа).

В качестве контрольного эксперимента иономерный цемент наносили непосредственно на твердую ткань (т.е грунтовочный раствор не использовался). Среднее значение прочности на сдвиг на эмали и дентине составило только 6,22 и 4,49 МПа соответственно для этих образцов. Опыты 5-7 предлагаются в качестве сравнительных образцов.

Пример 14

Используя приведенный выше способ испытания на адгезионную прочность и Процедуру I нанесения, было подсчитано среднее значение прочности на сдвиг на дентине и эмали нескольких грунтовочных композиций. Грунтовочные композиции содержали 10 частей VBP, 54 части воды и 36 частей мономера, как указано в Таблице 14. Иономерную композицию, как описано в Примере 13, наносили поверх грунтовочного слоя вместо пломбировочного материала P-50.

Пять дополнительных образцов опыта 1 подвергали испытанию после обработки образцов в 600 термоциклах при температуре от 8 до 57°C. Среднее значение прочности на сдвиг для этих образцов составило 12,7 МПа.

Приведенные выше данные иллюстрируют адгезию к дентину, полученную с различными мономерами в грунтовочном слое. Прочность связи была отличной и стабильной при воздействии термоциклических напряжений.

Пример 15

Путем сополимеризации 28,8 частей акриловой кислоты и 13,0 частей итаконовой кислоты, как описано в Примере 3 опубликованной заявки на европейский патент N 0323120, был получен сополимер. В другую колбу было помещено 22,2 части диизоцианата изофорона, 22,15 части ТГФ, 0,05 частей ВНТ и 0,2 части ДЛДБО. Колба была снабжена конденсатором, встряхивателем и дополнительной воронкой. По капле добавлялся раствор из 13,0 частей ГЭМА, растворенных в 22,15 частях ТГФ. Когда реакция была завершена, этот раствор добавляли к раствору сополимера, подготовленному заранее, и проходила реакция. Полученный в результате сополимер осаждали в этиловом ацетате и высушивали в вакууме. Ядерный магнитный резонанс ("NMR") и инфракрасный анализ ("IR") показали присутствие карбоксильных и метакрилоильных функциональных групп. Грунтовочный раствор был получен путем растворения 1,4 части вышеупомянутого полимера в смеси из 3,5 частей ГЭМА и 5,1 частей воды. Используя вышеописанный способ испытания на адгезионную прочность и Процедуру I нанесения, было измерено значение прочности на сдвиг на дентине и эмали этой грунтовочной композиции. Иономерную композицию, как описано в Примере 13, наносили поверх грунтовочного слоя вместо пломбировочного материала P-50. Средняя прочность на сдвиг на эмали и дентине с этим грунтовочным слоем составила соответственно 17,9 и 10,4 МПа, тогда как средняя прочность на сдвиг мономера непосредственно на эмали и дентине (т.е. без грунтовочного слоя) составила только 4,7 и 3,8 МПа соответственно.

Пример 16

Используя описанный выше способ испытания на адгезионную прочность и Процедуру I нанесения, была измерена средняя прочность на сдвиг на дентине и эмали. Иономерную композицию, как описано в Примере 13, наносили поверх грунтовочного слоя вместо пломбировочного материала P-50. Грунтовочные композиции этого примера содержали 48 частей воды, 40 частей ГЭМА и 12 частей полимера, как указано в Таблице 15. Полимеры партий 2-4 фактически являются теми же, что и VBP, за исключением того, что менялось мольное отношение акриловой кислоты и итаконовой кислоты. Полимер опыта 2 ("VBP7:3"), например, содержал 7 эквивалентов акриловой кислоты к 3 эквивалентам итаконовой кислоты. Полимер также содержал больше функциональности IEM, чем VBP.

Различные модификации и изменения настоящего изобретения будут понятны специалистам в данной области в рамках объема и сущности изобретения; причем изобретение не ограничено описанными здесь иллюстративными примерами исполнения.

Формула изобретения:

1. Способ связывания с твердой тканью или нанесения на нее покрытия, содержащего адгезионно эффективное количество кислоты и диспергируемого в воде пленкообразователя, с последующим отверждением, причем кислота отлична от пленкообразователя и имеет показатель кислотности (pKa) меньше или равный показателю кислотности фенола, отличающийся тем, что пленкообразователь включает адгезионно эффективное количество полимера со средней молекулярной массой по меньшей мере 1100 и адгезионно эффективное количество способного к полимеризации мономера, при этом адгезионная прочность на сдвиг относительно твердой ткани составляет по меньшей мере 7 МПа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что кислота и пленкообразователь наносят на твердую ткань одновременно в форме смеси.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что пленкообразователь дополнительно включает воду.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что кислота имеет величину pKa в пределах приблизительно от -10 до +5.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что кислоту выбирают из группы, состоящей из сульфоновых кислот, карбоновых кислот, дикарбоновых кислот, фосфиновой кислоты, фосфорной кислоты, неорганических кислот и их комбинаций.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимер имеет среднемассовую молекулярную массу в пределах от 1100 до 1000000.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимер имеет среднемассовую молекулярную массу в пределах от 5000 до 200000.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что полимер содержит одну или более способных к полимеризации групп, выбранных из группы, состоящей из акрилатов, метакрилатов и их комбинаций.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что пленкообразователь содержит одно или более

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

веществ, имеющих достаточное количество диспергируемых в воде групп, с тем, чтобы пленкообразователь мог диспергироваться или растворяться в воде по меньшей мере на 5 весовых процентов без учета воды, которая может в нем присутствовать.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что диспергируемые в воде группы выбирают из гидроксильных групп, карбоксильных групп, групп сульфоновой кислоты, катионных солей, амидных связей и полиэфирных связей.

11. Способ по п. 1, отличающийся тем, что пленкообразователь дополнительно включает сорастворитель.

12. Способ по п. 8, отличающийся тем, что мономер представляет 2-гидроксиэтилметакрилат.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно удаляют высоколетучие растворители пленкообразователя с получением на твердой ткани остаточной пленки, и наносят поверх остаточной пленки дополнительный пленкообразователь перед отверждением пленкообразователя и дополнительного пленкообразователя.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что дополнительный пленкообразователь обладает способностью к образованию гомогенного раствора при объединении с указанной остаточной пленкой.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что кислоту последовательно наносят на твердую ткань и смывают с твердой ткани перед нанесением пленкообразователя.

16. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что твердой тканью является прозрачный дентин.

17. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что нанесение проводят при высокой влажности окружающей среды и оно обеспечивает твердой ткани величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 7 МПа.

18. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что нанесение производят при высокой влажности окружающей среды и оно обеспечивает твердой ткани величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 12 МПа.

19. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что нанесение обеспечивает величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 12 МПа.

20. Способ связывания с твердой тканью или нанесения на нее покрытия, содержащего адгезионно эффективное количество кислоты и диспергируемого в воде пленкообразователя, с последующим отверждением актиничным облучением, причем кислота отлична от пленкообразователя и имеет показатель кислотности (pKa) меньше или равный показателю кислотности фенола, отличающийся тем, что пленкообразователь включает адгезионно эффективное количество полимера, и полимер имеет среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1100, адгезионно эффективное количество способного к полимеризации мономера, и воду, при этом адгезионная прочность на сдвиг относительно твердой ткани составляет по меньшей мере 7 МПа.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что полимер имеет среднемассовую молекулярную массу в пределах от 1100 до 1000000.

22. Способ по п.20, отличающийся тем, что полимер имеет среднемассовую молекулярную массу в пределах от 5000 до 200000.

23. Способ по п. 20, отличающийся тем, что способный к полимеризации мономер выбирают из группы, состоящей из 2-гидроксиэтилметакрилата, гидроксипропилметакрилата и метакриловой кислоты.

24. Способ по п.20, отличающийся тем, что кислоту выбирают из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, арилсульфоновых кислот, карбоновых кислот, неорганических кислот, фенолов и их комбинаций.

25. Способ по п.20, отличающийся тем, что полимер представляет полиалкеновую кислоту, содержащую дополнительные способные к полимеризации реакционные группы.

26. Способ по п.20, отличающийся тем, что твердая ткань является прозрачным дентином.

27. Способ по п.20, отличающийся тем, что нанесение производится при высокой влажности окружающей среды и обеспечивает величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 5 МПа.

28. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимер включает кислотный компонент, выбранный из группы, состоящей из сульфоновых кислот, карбоновых кислот, дикарбоновых кислот, фосфиновой кислоты, фосфорной кислоты, неорганических кислот и их комбинаций.

29. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимер включает кислотные функциональные группы.

30. Способ связывания с твердой тканью или нанесения на нее покрытия, содержащего адгезионно эффективное количество неорганической или органической кислоты и диспергируемого в воде пленкообразователя, с последующим отверждением, причем кислота отлична от пленкообразователя и имеет показатель кислотности (pKa) меньше или равный показателю кислотности фенола, отличающийся тем, что адгезионно эффективное количество полимера содержит в качестве указанного кислотного компонента карбоновую кислоту и имеет среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1100, адгезионно эффективное количество способного к полимеризации мономера, включающего в качестве функциональной группы акрилат или метакрилат, при этом адгезионная прочность на сдвиг относительно твердой ткани составляет по меньшей мере 7 МПа.

31. Способ связывания с твердой тканью или нанесения на нее покрытия, содержащего адгезионно эффективное количество неорганической или органической кислоты и диспергируемого в воде пленкообразователя, с последующим отверждением, причем кислота отлична от пленкообразователя и имеет показатель кислотности (pKa) меньше или равный показателю кислотности фенола, отличающийся тем, что адгезионно эффективное количество полимера содержит способную к полимеризации группу, выбранную из группы акрилатов, метакрилатов и их комбинаций, и имеет среднюю молекулярную массу по меньшей

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

мере 1100, адгезионно эффективное количество способного к полимеризации мономера, включающего в качестве функциональной группы акрилат или метакрилат, при этом адгезионная прочность на сдвиг относительно твердой ткани составляет по меньшей мере 7 МПа.

32. Отверждающая грунтовочная пленка, образующая с поверхностью очищенной твердой ткани покрытие, содержащее адгезионно эффективное количество кислоты и диспергируемого в воде пленкообразователя, с последующим отверждением, причем кислота отлична от пленкообразователя и имеет показатель кислотности (pKa) меньше или равный показателю кислотности фенола, отличающаяся тем, что пленкообразователь содержит адгезионно эффективное количество полимера, имеет среднюю молекулярную массу по меньшей мере 1100, и эффективное количество способного к полимеризации мономера, при этом адгезионная прочность пленки на сдвиг относительно твердой ткани составляет по меньшей мере 7 МПа.

33. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что полимер имеет среднемассовую молекулярную массу в пределах от 1100 до 200000, а кислота имеет величину pKa в пределах приблизительно от -10 до +5 и выбирается из группы, состоящей из сульфоновых кислот, карбоновых кислот, дикарбоновых кислот, фосфиновой кислоты, фосфорной кислоты, неорганических кислот и их комбинаций.

34. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что полимер включает гидрофильную группу, выбранную из группы, состоящей из амидных связей, карбоксильных групп, солей, гидроксильных групп, полиэфирных связей, групп сульфоновой кислоты и их комбинаций.

35. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что полимер включает по меньшей мере одно из перечисленного: кислотный радикал, выбранный из группы, состоящей из карбоновых кислот, неорганических кислот, фенолов, алкилсульфоновых кислот и арилсульфоновых кислот, соль кислотного радикала и реакционное производное кислотного радикала, выбранное из группы, состоящей из ангидридов кислот, галогенидов и сложных эфиров кислот.

36. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что полимер дополнительно содержит одну или более способных к полимеризации групп, выбранных из группы, состоящей из акрилатов, метакрилатов и их комбинаций.

37. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что полимер представляет полиалкеновую кислоту, дополнительно модифицированную путем инкорпорации дополнительных способных к полимеризации реакционных групп.

38. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что пленкообразователь содержит одно или более веществ, имеющих достаточное количество диспергируемых в воде групп, с тем, чтобы указанный пленкообразователь мог растворяться или диспергироваться в воде по меньшей мере на 5 вес.%, без учета воды, которая может в нем присутствовать.

39. Пленка по п.38, отличающаяся тем, что диспергируемые в воде группы выбирают из гидроксильных групп, карбоксильных групп, групп сульфоновой кислоты, катионных солей, амидных связей и полиэфирных связей.

40. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что способный к полимеризации мономер содержит одну или более способных к полимеризации групп, выбранных из групп акрилата, групп метакрилата и их комбинаций.

41. Пленка по п.40, отличающаяся тем, что пленка включает 2-гидроксиэтилметакрилат.

42. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что полимер дополнительно содержит кислотный компонент, имеющий величину pKa меньше или равную таковой фенола.

43. Пленка по п.42, отличающаяся тем, что полимер имеет среднемассовую молекулярную массу в пределах от 1100 до 1000000.

44. Пленка по п.42, отличающаяся тем, что полимер имеет среднемассовую молекулярную массу в пределах от 5000 до 200000, а указанная пленка способна, будучи нанесенной при высокой влажности окружающей среды, обеспечить величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 7 МПа.

45. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что пленкообразователь включает мономер, олигомер или сорастворитель.

46. Пленка по п.42, отличающаяся тем, что кислотный компонент имеет величину pKa в пределах приблизительно от -10 до +5 и выбирается из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, арилсульфоновых кислот, карбоновых кислот, неорганических кислот, фенолов и их комбинаций.

47. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что пленка способна, будучи нанесенной при высокой влажности окружающей среды, обеспечить величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 5 МПа.

48. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что пленка способна будучи нанесенной при высокой влажности окружающей среды, обеспечить величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 5 МПа, а указанная кислота, присутствуя в адгезионно эффективном количестве, имеет величину pKa в пределах приблизительно от -10 до +5.

49. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что пленка способна, будучи нанесенной при высокой влажности окружающей среды, обеспечить величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 7 МПа, а указанная кислота, присутствуя в адгезионно эффективном количестве, имеет величину pKa в пределах приблизительно от -10 до + 5.

50. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что пленка способна, будучи нанесенной при высокой влажности окружающей среды, обеспечить величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 12 МПа, а указанная кислота, присутствуя в адгезионно эффективном количестве, имеет величину pKa в пределах приблизительно от -10 до + 5.

51. Пленка по п. 32, отличающаяся тем, что пленка способна обеспечить величину адгезионной прочности на сдвиг по меньшей мере 12 МПа, а указанная кислота, присутствуя в адгезионно эффективном количестве, имеет величину pKa в пределах приблизительно от -10 до +5.

52. Пленка по п. 32, отличающаяся тем, что полимер включает кислотный компонент, выбранный из группы, состоящей из сульфоновых кислот, карбоновых кислот,

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

дикарбоновых кислот, фосфиновой кислоты, фосфорной кислоты, неорганических кислот и их комбинаций.

53. Пленка по п.32, отличающаяся тем, что полимер включает в качестве кислотного компонента фосфорную кислоту.

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

Таблица 1

Ингредиенты (в частях)	Опыты						
	1	2	3	4	5	6[7]	7[8]
VBP[1]	4,23	1,52	-	10,0	15,0	30,0	10,0
VBP-T[2]	-	-	0,76	-	-	-	-
ГЭМА	2,29	2,02	1,45	40,0	29,0	28,0	36,0
ПЭГД МА	5,0	-	-	-	-	-	-
Вода	3,43	6,43	2,8	50,0	56,0	42,0	54,0
MOST[3]	0,075	-	-	-	-	-	-
CPQ[9]	0,05	0,026	-	0,2	-	0,5	-
Малеиновая кислота	-	0,52	0,25	4,0	5,0	-	-
PICI[10]	-	-	-	-	-	3,2	-
Адгезия (МПа) через 24 ч							
Эмаль	-	-	12,8	-	9,8	-	-
Дентин	12,1[4]	12,5[5]	7,7	14,6	6,4	13,8	10,6
Адгезия (МПа) немедленно							
Дентин	-	-	-	-	11,0[6]	-	-

[1] ("VBP") = осажденный сухой полимер ПРИМЕРА 11 опубликованной заявки на европейский патент № 0 323 120.
[2] ("VBP-T") = продукт реакции VBP, "MOSTOL" (2,4-Бис-(трихлорметил)-(2-гидроксиэтокси)стирил-S-триазин) и "TMDI" (Тетраметилен ди-изоцианат). Получение этого полимера описано в приведенном ниже Примера 2, здесь содержится приблизительно 4% функциональности триазина по весу.
[3] ("MOST") = 2,4-Бис-(трихлорметил)-6-метоксистирил-триазин.
[4] n = 3
[5] n = 1
[6] n = 2
[7] = Опыт 6 отличается от стандартной процедуры тем, что: 1) Silux™, коммерчески доступный от 3M, использовался вместо P-50™ пломбировочного материала, указанного в способе испытания на прочность адгезии; и 2) полимер (VBP) имел 75% обычной функциональности метакрилата осажденного сухого полимера из Примера 11 опубликованной заявки на европейский патент № 0 323 120.
[8] = Опыт 7 отличался от стандартной процедуры тем, что стекловидный иономерный цемент Vitrebond™ (доступный от 3M) использовался вместо пломбировочного материала P-50™, указанного в способе испытания на прочность адгезии.
[9] ("CPQ") = Камфорхинон
[10] ("DPICI") = хлорид дифенилйодония

Таблица 2

Опыт	Малеиновая кислота	ГЭМА	Вода	Полимер VBP-T	% триазина в полимере	Адгезия на эмали МПа
1	0,251	1,582	3,060	0,342	6	12,1
2	0,126	2,071	2,497	0,434	9	16,2
3	0,250	2,552	1,918	0,523	6	11,2
4	0,127	1,078	3,349	0,582	3	13,0
5	0,375	1,072	3,340	0,582	3	15,6
6	0,252	1,470	2,791	0,760	0	8,5
7	0,250	1,445	2,795	0,760	12	11,5
8	0,000	1,442	2,807	0,760	6	7,4
9	0,251	1,446	2,792	0,761	6	15,0
10	0,500	1,444	2,793	0,761	6	13,0
11	0,249	0,692	3,406	0,924	6	12,0
12	0,249	1,203	2,292	1,524	6	7,0

RU 2164130 C2
RU 2164130 C2

Таблица 3

Опыт	Малеиновая кислота	ГЭМА	Вода	Полимер, VBP	Адгезия на эмали, МПа	Адгезия на дентине, МПа
1	0,501	2,487	7,105	0,003	18,5	6,1
2	0,507	1,029	8,451	0,032	23,5	7,9
3	0,803	2,328	6,796	0,073	19,4	7,1
4	0,527	2,405	7,006	0,077	20,1	13,6
5	0,202	2,484	7,229	0,080	15,8	17,8
6	0,501	4,604	4,751	0,144	17,8	27,9
7	0,324	1,301	8,133	0,236	26,6	16,4
8	0,500	1,500	7,500	0,500	23,7	19,7
9	0,329	3,290	5,805	0,588	21,3	26,8
10	0,502	1,244	7,005	1,243	23,8	15,1

Таблица 4

Время в воде при 37°C	Адгезия на эмали, МПа	Адгезия на дентине, МПа
24 часа	23,7	19,7
7 дней	26,5	21,2
1 месяц	32,7	26,8
3 месяца	23,7	20,1

Таблица 5

Пример	Время при 37°C в воде	Адгезия к эмали, МПа	Адгезия к дентину, МПа
5	24 часа	27,7	30,6
5	7 дней	19,5	29,3
5	1 месяц	28,4	24,1
6	24 часа	27,1	17,7
6	7 дней	31,4	11,2
6	1 месяц	38,0	17,8

Таблица 6

Опыт	Средн. кол-во повтор. этилен. групп ()	Конечн. прибл. молекул. масса	Концевая закрытая часть молекулы	Адгезия к эмали, МПа	Адгезия к дентину, МПа
1	6,4	300	нет	11,3	14,7
2	13,2	600	нет	8,9	10,3
3	33,7	1500	нет	18,6	11,8
4	45	200	нет	22,8	11,0
5	77	3400	нет	17,6	12,2
6	181	8000	нет	13,1	13,1
7	6,4	524	итакон. ангидрид	15,1	20,5
8	13,2	824	итакон. ангид.	21,2	16,0
9	33,7	1724	итакон. ангид	17,8	20,6
10	45	2224	итакон. ангид	18,0	18,6
11	77	3624	итакон. ангид	18,2	11,8
12	181	8224	итакон. ангид	20,3	9,4
13	6,4	500	янтарн. ангид.	16,1	23,3
14	13,2	800	янтарн. ангид.	12,1	17,3
15	33,7	1700	янтарн. ангид.	19,6	11,6
16	45	2200	янтарн. ангид.	10,1	15,6
17	77	3600	янтарн. ангид.	18,8	9,1
18	181	8200	янтарн. ангид.	12,2	10,0
19	6,4	610	ИЭМ	14,6	12,7
20	13,2	910	ИЭМ	16,9	10,4
21	33,7	1810	ИЭМ	26,3	11,4
22	45	2310	ИЭМ	11,5	9,6
23	77	3710	ИЭМ	23,2	10,5
24	181	8310	ИЭМ	19,4	8,6

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

Таблица 7

Опыт	Полимер в грунтовке	Адгезия к дентину, МПа	Молек. масса	Концевые части цепи в молекуле
1	нет[1]	<2,5		
2	Пример 8, опыт 4	6,8	2000	нет
3	Пример 8, опыт 7	8,2	524	итаконовый ангид.
4	Пример 8, опыт 9	5,3	1724	-"-
5	Пример 8, опыт 10	9,2	2224	-"-
6	Пример 8, опыт 11	10,9	3624	-"-
7	Пример 8, опыт 12	5,7	8224	-"-
8	Пример 8, опыт 16	9,9	2200	янтарный ангид.
9	Пример 8, опыт 22	11,7	2310	ИЭМ
10	VBP3:2[2]	7,0	8900	
11	VBP	22,4[4]	20000	
12	AA=IEM[3]	16,5	115000	

[1] контрольный эксперимент
[2] ("VBP3:2") = осажденный сухой полимер Примера 11 опубликованной заявки на европейский патент № 0 323 120 с соотношением акриловой кислоты к итаконовой кислоте 3:2 вместо 4:1
[3] ("AA=IEM") = осажденный сухой полимер Примера 10 опубликованной заявки на европейский патент № 0 323 120
[4] Среднее значение 15 значений прочности

Таблица 8

Опыт	ГЭМА	Вода	Полимер, VBP	Адгезия к дентину, МПа
1	40	60	0	0,0
2	40	59,95	0,05	8,1
3	40	59	1	20,8
4	40	55	5	17,4
5	40	50	10	20,0
6	40	40	20	22,1
7	40	30	30	14,6
8	40	20	40	16,3
9	30	20	50	13,6

Таблица 9

Опыт	Кислота	% кислоты в травилке	Время выдержки (сек)	Адгезия к эмали, МПа	Адгезия к дентину, МПа
1	фосфорная	5,0	17,5	26,5	23,6
2	фосфорная	21,3	17,5	26,4	26,3
3	фосфорная	37,5	17,5	29,5	29,3
4	фосфорная	21,3	5,0	28,6	30,7
5	фосфорная	21,3	30,0	28,1	27,7
6	малеиновая	2,0	17,5	23,8	16,7
7	малеиновая	11,0	17,5	21,9	22,0
8	малеиновая	20,0	17,5	30,3	23,3
9	малеиновая	11,1	30,0	26,0	23,0
10	малеиновая	11,0	30,0	26,0	23,0

RU 2164130 C2
RU 2164130 C2

Таблица (10а)

Опыт	Продукт	Адгезия к дентину, МПа
1	Опыт 2 примера 9	24,7
2	XR-Bond™[1]	0,6
3	Universal Bond®3[2]	2,9
4	Tenure™[3]	7,8
5	All-Bond™[4]	5,3
6	ScotchBond[5]	2,9

[1]XR-Pri ar™/XR-Bond™	- Система связывания дентин/эмаль фирмы Kerr Manufacturing Co., USA
[2]Prisma Universal®3	- Связующий агент дентин/эмаль фирмы L.O. Caulk Devision Dentslay Int. Inc., Milford. Del.
[3]Trenure™	- Связующий раствор для дентина фирмы Den. Met. Corp. Santa Maria, Ca.
[4]All-Bond Universal	- Универсальная адгезионная дентальная система фирмы Bisco, Inc. Itasca, Ill.
[5]Scotch Bond2™	- Затвердевающий на свету дентальный адгезив с Scotchprep™ Dentin Primer фирмы 3M Co. St. Paul, Мин.

Таблица 10(б)

Опыт	Продукт	% VBP	Адгезия к дентину, МПа
1	XR-Bond™	10	0,5
2	XR-Bond™	20	7,9
3	Universal Bond®3	10	0,0
4	Universal Bond®3	20	1,8
5	Universal Bond®3	30	0,5
6	Universal Bond®3[1]	30	5,8
7	Tenure™	10	6,0
8	Tenure™	20	11,7
9	All-Bond П™[2]	10	15,7
10	All-Bond П™	20	10,1
11	All-Bond П™[3]	20	18,2

[1] В этом опыте коммерческая грунтовочная композиция была модифицирована добавлением 30% VBP и адгезив опыта 2 Примера 9 был заменен на коммерческий адгезив Universal Bond

[2] All-Bond П - Дентальная адгезивная система фирмы Bisco, Inc. Itassa, Ill

[3] В этом опыте коммерческая грунтовочная композиция была модифицирована добавлением 20% VBP и адгезив опыта 2 Примера 9 был заменен на коммерческий адгезив All-Bond П

Таблица 13

Ингредиенты Опыт	1	2	3	4	5	6	7
VBP	-	13,3	13,3	10	-	-	-
Полиакриловая кислота[1]	-	-	-	-	25	-	-
ГЭМА	-	39,8	39,8	36	-	40	-
Вода	92,0	46,9	138,9	54	75	60	100
Малеиновая кислота	8,0	-	8,0	-	-	-	-
Адгезия (МПа) через 24 ч. Эмаль	11,8	15,8	12,0	16,9	6,2	-	-
Дентин	-	10,7	10,4	10,1	3,7	4,5	5,3

[1]20 000 M_w производство фирмы B.Г.goodrich

Таблица 14

Опыт	Мономер	Адгезия к дентину, МПа
1	ГЭМА	10,4
2	Глицерол диметакрилат	10,1
3	Глицерол монометакрилат	9,4
4	Пентаэритрит триметакрилат	11,7

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2

Таблица 15

Опыт	Полимер	% образования производных с IEM	M_w	Адгезия к дентину, МПа
1	VBP	16	18000	9,17
2	VBP 7:3	25	11900	11,11
3	VBP 3:2	34	9150	9,94
4	VBP 1:1	16	6130	10,21

RU 2164130 C2

RU 2164130 C2