

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61K 6/083 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410037581.2

[45] 授权公告日 2008年2月27日

[11] 授权公告号 CN 100370964C

[22] 申请日 2004.4.28

[21] 申请号 200410037581.2

[30] 优先权

[32] 2003.4.28 [33] JP [31] 124387/2003

[32] 2003.10.28 [33] JP [31] 367988/2003

[73] 专利权人 拓美株式会社

地址 日本福岛

[72] 发明人 久保正男 折笠正明

[56] 参考文献

US5295824A 1994.3.22

US5267855A 1993.12.7

CN1047097A 1990.11.21

US6372816B 2002.4.16

US5558516A 1996.9.24

审查员 张恺佳

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书1页 说明书19页 附图2页

[54] 发明名称

牙科用制品和牙科用制品的表面改性方法

[57] 摘要

本发明提供了一种牙科用制品，该制品是由聚合物材料形成，该聚合物材料至少由环烯烃的聚合反应制得。本发明还提供了牙科用制品的表面改性方法，该牙科用制品由聚合物材料形成，该聚合物材料至少由环烯烃的聚合反应制得，该方法包括：将接枝聚合反应引发剂涂覆于该牙科用制品的表面上；将反应性单体施用到该制品的所述涂覆表面上；然后使该涂层发生接枝光聚合反应。

1. 一种聚合物材料在制造用于口腔内的牙科用制品中的应用，其中所述的聚合物材料基本上仅由环烯烃的聚合反应制得，在所述聚合物材料中，由环烯烃衍生而来的重复单元的的含量范围为 90 重量%到 100 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物材料的应用，其中所述牙科用制品具有经改性的粘接表面，所述的表面改性通过如下方式来进行：将接枝聚合反应引发剂涂覆于该牙科用制品的粘接表面上；将反应性的单体施用到该制品的所述涂覆表面上；然后使该涂层发生接枝光聚合反应；在所述接枝光聚合反应终止之后，以溶剂清洗所述粘接表面以除去通过亲水性聚合物与所述反应性单体的接枝光聚合反应生成的均聚物。

3. 如权利要求 2 所述的聚合物材料的应用，其中，所述的粘接表面包含涂覆于其上的可光聚合的粘接剂。

4. 一种聚合物材料在制造用于口腔内的牙科用制品中的应用，其中所述的聚合物材料由环烯烃与链烯烃的共聚反应制得，在整个的所述聚合物材料中，由环烯烃衍生而来的重复单元的的含量为 5 重量%到 99 重量%。

5. 如权利要求 4 所述的聚合物材料的应用，其中所述牙科用制品具有经改性的粘接表面，所述的表面改性通过如下方式来进行：将接枝聚合反应引发剂涂覆于该牙科用制品的粘接表面上；将反应性的单体施用到该制品的所述涂覆表面上；然后使该涂层发生接枝光聚合反应；在所述接枝光聚合反应终止之后，以溶剂清洗所述粘接表面以除去通过亲水性聚合物与所述反应性单体的接枝光聚合反应生成的均聚物。

6. 如权利要求 5 所述的聚合物材料的应用，其中，所述的粘接表面包含涂覆于其上的可光聚合的粘接剂。

牙科用制品和牙科用制品的表面改性方法

技术领域

本发明涉及一种安装于口腔内的牙科用制品以及牙科用制品的表面改性方法，所述牙科用制品是例如正畸矫治用器材和义齿用器材。

背景技术

正畸矫治用器材属于牙科用制品之一，用来矫正不规则的牙齿。绝大多数的正畸矫治用器材通过直接粘接在患者的牙齿上进行治疗。这一类的正畸矫治用器材已知的有托槽、带环、颊面管、牙套(lingual sheath)和牙钮(lingual button)等。在这些正畸矫治用器材中，托槽是最常用的一种器材。

作为正畸矫治用器材，迄今为止熟知的有金属托槽。最近几年内，为了提高外观的美感，已经采用了由透明或白色半透明的材料制成的托槽，例如陶瓷托槽和塑料托槽。

用于形成目前的塑料托槽的材料常常采用玻璃纤维增强的聚碳酸酯(例如，见 JP-A-9-98988 以及美国专利 5254002)。这样的聚碳酸酯托槽的优点在于其具有高透明度以及较高的强度，而且采用普通正畸用粘接剂即可得到正畸治疗所需的足够的粘接强度。

然而，前面所提到的聚碳酸酯托槽的缺点在于食物或饮料中的色素成分会使其变色，从而损害其外观的美感；口腔内气氛中的水解等反应会使该聚碳酸酯树脂劣化，从而引起该托槽组分在正牙治疗期间的破损，因此在正牙治疗期内(通常为 18 到 24 个月)必须对其进行替换；有可能会溶出干扰内分泌的化学物质(所谓的环境激素)即双酚 A(BPA)。

作为牙科用制品之一的义齿用器材，例如人造牙、义齿基托以及义齿后衬垫(denture back liner)，同样也由各种塑料或金属制成。

公知作为目前义齿用器材的形成材料有聚碳酸酯(例如，见

JP-A-2000-344941)、聚砒类或聚苯砒类树脂、含有弹性体的丙烯酸树脂(例如, 见 JP-A-2001-258908)或者硼酸铝晶须或硼酸铝微粒增强的聚乙烯或聚丙烯(例如, 见 JP-A-2002-224144)等。

义齿后衬垫是一种用于对不协调义齿进行再协调或用于处理病痛如咀嚼时产生的疼痛等的器具。义齿后衬垫包括硬质后衬垫和软质后衬垫。构成该硬质后衬垫的材料已知的有丙烯酸类树脂, 而构成该软质后衬垫的材料已知的有软性丙烯酸类树脂和软性硅树脂。

与前面所提到的聚碳酸酯托槽的情况相似, 在这些义齿用器材中, 双酚 A 有可能从由聚碳酸酯、聚砒类等制成的义齿用器材上溶出。并且, 由丙烯酸类树脂制成的义齿用器材具有较好的成型性, 但是它的缺点在于其具有高吸湿性, 且该树脂易于劣化。

因此, 需要可以取代前面所提到的聚碳酸酯树脂或聚苯砒类树脂的新型聚合物材料来作为构成正畸矫治用器材或义齿用器材的材料。

例如, 由聚氨酯、聚缩醛或丙烯酸类树脂等制成的正畸矫治用托槽已经推向市场。然而, 这些托槽的缺点在于它们是不透明的, 并且某些成分会溶出。此外, 已经提出了由透明尼龙(结晶尼龙)制成的托槽。然而, 由于该透明尼龙具有高吸湿性, 当长时间暴露于口腔内气氛中时, 这样制成的托槽有可能会变色以及劣化, 从牙齿表面脱落下来。

例如聚丙烯和聚乙烯等烯烃类材料属于化学性质极为稳定的物质, 它们不会发生诸如 BPA 的环境激素的溶出。有人提出可通过表面改性来增强这种材料的粘接性能, 从而将其用作正畸矫治用托槽(例如, 见 JP-A-2002-201297)。

另一方面, 当该牙科用制品粘接于牙齿或与之相互粘接时, 有时候会以一种塑性底涂剂(primer)对其加以处理。该塑性底涂剂由丙烯酸类单体、某种溶剂等组成的混合物制备而成。

例如, 为了在塑料托槽上使用底涂剂, 可将一种塑性底涂剂涂覆于托槽的粘接表面上, 这样粘接剂才能通过溶解该粘接表面或者将该粘接剂组分附着于该粘接表面上而与该粘接表面以化学作用粘接在一起。然而在最近几年内, 可光聚合的粘接剂已得到应用, 或已经开发出作过预

底涂处理(preprimed)的托槽, 这样就能将已涂有粘接剂的托槽提供给用户。因此, 随着技术的发展, 这样的底涂处理工艺已逐渐被认为是低效。

在不经塑底涂剂处理的情况下将托槽与牙齿相粘接的已知技术有下列几种。

这些技术的例子包括如下几种方法, 其中一种方法包括: 将环氧树脂、聚氨酯树脂或丙烯酸类树脂涂覆于托槽的粘接表面上; 在该树脂涂层仍为湿润的状态下用氧化硅、氧化铝等物质喷洒在该涂层上; 随后固化该树脂涂层以形成一种机械锁定层(mechanical lock layer)(例如, 见美国专利 5267855); 另一种方法包括: 将丙烯酸类单体和某种溶剂的混合物涂覆于该托槽的粘接表面上, 然后干燥该涂层以形成一种低分子量的丙烯酸类层(例如, 见美国专利 5295824); 还有一种方法包括: 将由可聚合组分、能够溶解该托槽的粘接表面的溶剂以及光聚合引发剂组成的混合物涂覆于该托槽的粘接表面上, 然后干燥该涂层以形成一种薄层(例如, 见美国专利 5558516)。

然而, 美国专利 5267855 中所披露的方法其缺点在于它无法形成一种明确的机械锁定层, 而美国专利 5295824 中所披露的另一种方法其缺点在于即使是低分子量的丙烯酸类层在其固化状态下也无法适应于所用的粘接剂。此外, 美国专利 5558516 中所披露的方法的缺点则在于在该托槽粘接表面上所形成的薄层会随着时间而发生固化或者聚合反应, 这使得不可能获得一个稳定的粘接强度。

有时候会使用塑底涂剂来将人工齿安装于义齿基托上或者是用来修复义齿。在这种情况下, 除非能够适当的选择和使用该底涂剂和溶剂组分, 否则会发生溶剂龟裂(solvent crack)。

现有技术中描述的由烯炔类树脂如聚丙烯和聚乙烯制成的正畸矫治用托槽的缺点在于它不是透明的, 并且强度低, 因此易于变形。当在该烯炔类树脂中加入一种增强材料如玻璃纤维、金属和碳纤维以提高其强度时, 则该烯炔类树脂的透明性损失更多。

塑料托槽所存在的上述问题也会发生在常用正畸矫治用器材上, 例如带环、颊面套、牙套和牙钮。

此外，如果义齿用器材例如人工齿、义齿基托和义齿后衬垫是由烯烃类树脂例如聚丙烯和聚乙烯制备而成，那么这些义齿用器材的缺点就在于该树脂的强度很低，因而会很容易的发生变形。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种具有高强度的牙科用制品，其在整个治疗期内不会劣化也不会变色，同时也不会口腔内气氛中溶出化学物质例如环境激素，并且当其用作正畸矫治用器材时，该制品显示出高透明性和美观的外表。

本发明的另一个目的在于提供一种牙科用制品的表面改性方法，该方法能够增强该牙科用制品对牙齿或者其他牙科用制品的粘接性能。

作为解决上述问题的方法，本发明第 1 方面的牙科用制品是由聚合物材料形成的，所述聚合物材料至少由环烯烃的聚合反应制得。

这里所用的术语“牙科用制品”意为正畸矫治用器材和义齿用器材或者其他安装于口腔内用于牙科治疗的各种制品，所述的正畸矫治用器材有例如带环、托槽、颊面套、牙套和牙钮，所述的义齿用器材是例如义齿、义齿基托和义齿后衬垫。

因为由环烯烃的聚合反应而得到的所述聚合物材料具有高强度，所以具有前述构成的牙科用制品几乎不会发生变形。此外，由于上述的聚合物材料是透明的且化学性质稳定，因此本发明的牙科用制品在口腔内气氛中既不会变色也不会变质，更不会发生诸如 BPA 等对人体有害的物质的溶出。

在本发明的牙科用制品的第 2 方面，所述聚合物材料优选基本上仅由环烯烃的聚合反应制成。

这里所用的术语“基本上仅由环烯烃的聚合反应制成的聚合物材料”意为如下所述的聚合物：该聚合物可含有不同于环烯烃的重复单元，只要该重复单元不损害该聚合物的功能。优选的情况下，该聚合物材料中由环烯烃衍生而来的重复单元的含量范围为 90 重量%到 100 重量%。

具有上述构成的牙科用制品除了具有在本发明第 1 方面中所定义的

效果之外，还拥有极好的耐溶剂性以及机械强度。

在本发明的牙科用制品的第 3 方面，该聚合物材料还优选由环烯烃与链式烯烃经过共聚反应而制得。

具有上述构成的牙科用制品除了具有本发明第 1 方面中所定义的效果之外，还具有适于成型的热塑性能、低吸湿性、抗有机溶剂的高耐化学性能和高刚性等性质。

在本发明的牙科用制品的第 4 方面，优选具有经改性的粘接表面，而且是由聚合物材料形成的，该聚合物材料至少由环烯烃的聚合反应制得，其中所述的表面改性是：将接枝聚合反应引发剂涂覆于该制品的粘接表面上，然后将反应性的单体施用到该制品的所述涂覆表面上，随后使该涂层发生接枝光聚合反应。

这里所用的术语“该牙科用制品的粘接表面”意为该牙科用制品相对于牙齿或者其他牙科用制品的粘接表面。

当对该牙科用制品的粘接表面进行所述的表面处理时，在该牙科用制品粘接表面上的聚合物材料能够发生接枝反应，从而可增强该聚合物材料对粘接剂的亲和力。因此，具有上述构成的牙科用制品可使其粘接表面与粘接剂牢固地粘接在一起，所以当该制品与牙齿或其他牙科用制品粘接的时候可显示出足够的粘接强度。

本发明的牙科用制品的第 5 方面，优选在其粘接表面上涂有可光聚合的粘接剂。

在这样的安排下，在该牙科用制品与牙齿或其他牙科用制品进行粘接的过程中，不需要诸如底涂处理等麻烦步骤，由此可获得能够方便地与物件粘接的牙科用制品。

另一方面，本发明第 2 方面的表面改性方法是用于对如下所述的牙科用制品进行表面改性的方法，该牙科用制品是由聚合物材料形成的，所述聚合物材料至少由环烯烃的聚合反应制得，所述方法包括：将接枝聚合引发剂涂覆于该牙科用制品的表面上；将反应性单体施用到该制品的所述涂覆表面上；然后使该涂层发生接枝光聚合反应。

根据前面所提到的表面改性方法，先将聚合引发剂涂覆于该牙科用

制品的粘接表面上是为了确保该牙科用制品的表面能仅仅在需要的区域内发生接枝聚合反应。此外，由于接枝聚合反应能够通过如紫外线照射等简单方法进行，因此，不需要麻烦的步骤。因此，可更加容易和安全地对该牙科用制品的表面进行改性，从而可增强该牙科用制品对牙齿或其他牙科用制品的粘接性能。

本发明的牙科用制品由一种透明且高强度的聚合物材料形成，所述聚合物材料由环烯烃的聚合反应制成，因而，该制品就几乎不会发生变形，也不会口腔内气氛中发生诸如水解等化学变化。因此，本发明能够提供一种具有高强度的牙科用制品，它既不会变质也不会变色，更不会发生诸如 BPA 等对人体有害物质的溶出。此外，当该牙科用制品用作正畸矫治用器材时，还具有高透明度和美观的外表。

除此之外，本发明的牙科用制品的表面改性方法也可增强该牙科用制品对牙齿或其他牙科用制品的粘接性能。

附图说明

图 1A 是解释本发明的一个实施方案所述的托槽(正畸矫治器材)的附图，该托槽为本发明的牙科用制品之一；

图 1B 显示了本发明的一个实施方案所述的牙齿；

图 2A 为一个义齿实施方案的示意图，该义齿为本发明的牙科用制品之一；

图 2B 显示了一种义齿基托；以及

图 2C 显示了一种人工齿。

具体实施方式

本发明的牙科用制品的实施方案将在下文中得到详细描述。

图 1A 与图 1B 是解释作为本发明牙科用制品的正畸矫治用器材的实施方案的示意图，其中图 1A 显示了一种托槽，而图 1B 则显示了牙齿。

如图 1A 与图 1B 所示，托槽 10 具有可与牙齿 11 的表面 11a 粘接的粘接表面 10a，该托槽由聚合物材料形成，所述聚合物材料至少由环烯烃

的聚合反应制得。

在本发明中，构成牙科用制品的聚合物材料至少由环烯烃的聚合反应制得(下文中也指“环烯烃类聚合物”)，所述牙科用制品包括诸如托槽10的正畸矫治用器材。这种环烯烃类聚合物具有高强度，同时化学性质也很稳定。

可用作构成环烯烃类聚合物的单体的环烯烃的例子包括环戊烯、环己烯、降冰片烯以及四环十二碳烯。在这些环烯烃中优选的是降冰片烯以及四环十二碳烯。这些环烯烃可以单独使用也可以结合它们中的两种或两种以上一起使用。

本发明的聚合物材料可以是环烯烃与除了环烯烃之外的单体形成的共聚物。

用于本发明的聚合物材料的形式优选例子包括基本上仅由环烯烃的聚合反应得到的产物(下文中也指“聚环烯烃”)，以及环烯烃与链烯烃的共聚合得到的产物。

由这种聚环烯烃形成的牙科用制品的优点在于它有极好的耐溶剂性和机械强度。这种聚合物的例子包括 Zeonor 1020R(由日本 ZEON 公司生产)。

由环烯烃与链烯烃共聚而得到的聚合物材料形成的牙科用制品的优点在于它具有适于成型的热塑性、低吸湿性、耐有机溶剂的高耐化学性以及高刚性等性质。

所述链烯烃的例子包括乙烯、丙烯以及 4-甲基-1-戊烯。在这些链烯烃当中，优选乙烯和丙烯，特别优选乙烯。已知的这种聚合物材料有市售的产品，例如 Topas 6013(由三井化学(株)社生产)。

在整个由环烯烃与链烯烃共聚而得的所述聚合物材料中，由环烯烃衍生而来的重复单元的含量优选为 5 重量%到 99 重量%，更优选为 30 重量%到 99 重量%。由链烯烃衍生而来的重复单元的含量优选为 5 重量%到 70 重量%。

前述的聚合物材料可以是热塑性也可以是热固性的。构成该牙科用制品的聚合物材料如果是热塑性的，则优选采用注射成型、挤出成型或

吹塑成型等方法来制备牙科用制品。如果该聚合物材料是热固性的，则优选采用注射成型或压缩成型等方法来制备牙科用制品。

前述的聚合物材料可以含有包含在其中的玻璃纤维、金属和碳纤维等物质。在这种构成中，所得的牙科用制品可具有高强度。前述的聚合物材料可以含有包含在其中或在其中发现的多种常用的聚合物材料的添加剂，例如抗氧化剂、稳定剂以及成核剂。

为了将本发明实施方案中的托槽 10 粘接到牙齿 11 上，将用于普通正畸治疗的粘接剂涂覆于托槽 10 的整个粘接表面 10a 上面。然后将该粘接表面 10a 压粘于牙齿 11 的表面 11a。

本发明这一实施方案的上述托槽 10 由一种透明且具有高强度的环烯烃类聚合物形成。该环烯烃类聚合物还具有低吸湿性，因而在口腔内气氛中几乎不发生诸如水解等化学变化，也不会发生诸如 BPA 等对人体有害物质的溶出。该环烯烃类聚合物即使含有包含在其中的如玻璃纤维、金属和碳纤维等增强材料以进一步提高其强度，它也几乎不发生变色。因此，本发明这一实施方案所述的托槽 10 具有极具美感的外观、十分出色的耐用性和安全性，且几乎不会发生变形，同时具有较高的强度。

本发明的托槽 10 的粘接表面 10a 优选通过本发明的接枝光聚合反应进行改性。详细来说，该表面改性优选通过以下步骤来进行：在该粘接表面上涂覆接枝聚合引发剂，将反应性单体施用到该托槽的所述涂覆表面上，然后以光照射该托槽的所述涂覆表面以引发接枝光聚合反应。实施所述表面改性的时间没有特定限制。但是，所述表面改性可以在从托槽 10 制备完成之后不久到即将对托槽 10 与牙齿进行粘接之前这一时间段内的任意时刻进行。

作为本发明的表面处理方法的一个实施方案，用于改性托槽 10 的粘接表面 10a 的方法将在下文中得到阐述。

(清洗)

首先，以例如乙醇、丙酮、甲苯等单种溶剂或其混合物来清洗托槽 10 的粘接表面 10a。在普通的聚合物材料表面改性中，通常会预先清洗聚合物材料的表面。

(接枝聚合引发剂的涂覆)

随后, 将接枝聚合引发剂溶解于溶剂等物质中以制得一种涂覆溶液。将如此制备的涂覆溶液涂覆于经清洁的粘接表面 10a 上, 然后进行干燥。

这里的接枝聚合引发剂的例子包括二苯酮蒽醌、诸如过氧化苯甲酰等过氧化物、诸如硝酸铈二铵等过硝酸盐以及诸如过硫酸铵等过硫酸盐。优选使用具有高挥发性的溶剂例如丙酮与苯作为所述溶剂。该聚合反应引发剂在该涂覆溶液中的浓度优选为 0.5 重量%到 10 重量%。

前述的涂覆溶液优选含有包含在其中的例如聚乙烯醇和聚醋酸乙烯酯等亲水性聚合物。在这种情况下, 可防止氧气抑制随后的接枝光聚合反应。在该涂层溶液中所述亲水性聚合物的含量优选为 0.5 重量%到 30 重量%。

(接枝光聚合反应的实施)

随后, 将反应性单体供给到托槽 10 的涂有前述聚合引发剂的表面上, 从而在该粘接表面 10a 上发生接枝光聚合反应。详细说来, 将该托槽 10 置于一个装满含该反应性单体的溶液的反应容器中。然后以光照射该托槽 10。

照射该托槽的光的波长没有特定限制, 但是优选使用波长为 200nm 到 360nm 的紫外线。至于光源, 可以使用高压汞灯、低压汞灯或金属卤化物灯等。在照射过程中, 可以利用滤光片以特定波长的光来照射该托槽。或者, 也可采用由所述光源发射出的全波长的光。

这里所用的反应性单体没有特定限制, 但是优选含有 C=C 键(碳-碳双键)的亲水性化合物。该亲水性化合物的具体例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、丙烯酸羟烷基酯、甲基丙烯酸羟烷基酯以及 1,2,4,5-均苯四酸酐。从粘接强度和耐化学性考虑, 在这些亲水性化合物中优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

优选将前述的反应性单体溶解于不会抑制接枝光聚合反应进行的溶剂中, 例如水、醇类及其混合物。该反应性单体在所述溶液中的浓度优选为 0.5 重量%到 50 重量%。

(后处理)

在前述的接枝光聚合反应终止之后，以溶剂清洗该托槽的粘接表面。如此，可用该溶剂除去通过该亲水性聚合物与所述反应性单体的接枝光聚合反应生成的均聚物。将该溶剂加热至 50°C 到 80°C，则更易于除去该均聚物。

迄今为止，由环烯烃类聚合物制成的制品除了牙科用制品之外，其表面改性方法已为本领域所熟知。例如，JP-A-2001-316432 和 JP-A-2001-318202 公开了一种方法，该方法包括：在氮气氛下加热含有聚环烯烃的溶液，该溶液中含有反应性单体和聚合引发剂，从而引发产生接枝的熔融捏和聚合反应或浸渍聚合反应。

相反地，本发明的表面改性方法中的接枝聚合反应的所有步骤均能在大气环境下进行。此外，接枝可通过紫外线照射来完成。因此，该接枝聚合反应能够很容易实施。并且，在该粘接表面 10a 上涂覆聚合引发剂也确保了该反应能够在粘接表面 10a 上选择性的进行。如此，该托槽的粘接表面的表面改性就能够既容易又确定地得到实施。

此外，前述的表面改性导致该亲水性单体在该粘接表面 10a 上发生接枝光聚合反应，这使得可采用亲水性化学物质来使该托槽 10 的粘接表面 10a 具有更强的可粘接性。相应地，也可增强该托槽 10 的粘接表面 10a 对粘接剂的亲和性，该粘接剂因此也能更牢固地与该托槽 10 的粘接表面 10a 粘接在一起，从而在采用粘接剂将本发明的托槽 10 粘接到牙齿上时可获得牙齿 11 与托槽 10 之间足够的粘接强度。

此外，本发明的这一实施方案所述的托槽 10 可以具有涂覆在其粘接表面上的可光聚合的粘接剂。在将可光聚合的粘接剂涂覆于有待进行前述表面改性的托槽上时，该可光聚合的粘接剂的涂覆优选在表面改性之后进行。

这里的可光聚合的粘接剂的例子包括牙科用丙烯酸酯类可光聚合的粘接剂。作为这些可光聚合的粘接剂，可采用熟知的市售产品，例如 Ideal lightcure(可购自美国的 GAC International Inc.)以及 Reliance LC(可购自美国的 Reliance Inc.)。

而且，可采用具有适当波长的光来照射已涂有所述可光聚合的粘接

剂的粘接表面 10a, 以便引发聚合反应, 从而确保所述可光聚合的粘接剂能够被固着在该托槽 10 的粘接表面 10a 上。

为了将涂有所述可光聚合的粘接剂的托槽 10 粘接到牙齿 11 上, 将该粘接表面 10a 加压粘接到牙齿 11 的表面 11a 上。然后以波长为 250nm 到 500nm 的光照射该托槽 10 以使该可光聚合的粘接剂发生聚合反应, 从而固着在该托槽 10 的粘接表面 10a 上。

因此, 当含有涂覆在其粘接表面 10a 上的可光聚合的粘接剂的托槽 10 与牙齿相粘接时, 托槽 10 不需要诸如底涂剂涂覆这样的麻烦步骤, 而仅仅需要在其即将与牙齿粘接之前仅用光照射使其粘接。

虽然以上已经基于正畸矫治用器材描述了本发明的牙科用制品及其表面改性方法的实施方案, 但是本发明的牙科用制品并不仅限于此。本发明可应用于用来矫正牙列不齐的所有正畸矫治用器材, 例如带环、颊面套、牙套和牙钮, 或应用于安装于口腔内的各种义齿用器材, 其包括义齿用器械, 例如义齿、人工齿和义齿后衬垫。

以下将对本发明作进一步的阐述, 其内容涉及将本发明应用于由图 2A 到 2C 所示的义齿用器材的情况。图 2A 显示了上托牙 21 和下托牙 22, 它们均具有附着于义齿基托上的人工齿。图 2B 和 2C 均图解说明了构成图 2A 的上托牙 21 的义齿用器械, 其中图 2B 图解说明了该上托牙 21 的义齿基托 23, 而图 2C 图解说明了人造齿 24。

如图 2B 和 2C 所示, 该义齿基托 23 具有相对于该人造齿 24 的粘接表面 23a, 而该人造齿 24 具有相对于该牙列基托 23 的粘接表面 24a。该义齿基托 23 和人造齿 24 均由环烯烃类聚合物形成, 且都能由与上述托槽 10 的步骤相同的方法来制造(图 1A 和 1B)。

牙科用制品例如义齿基托和人造齿也都是由聚合物材料形成的, 该聚合物材料至少由环烯烃的聚合反应制得, 因而, 它们具有美观的外表、耐用性和安全性, 并具有高强度, 所以几乎不会发生变形。这些义齿用器材除了聚合物材料之外还可以含有适当地包含在其中的常用添加剂(例如, 着色剂、增强材料、稳定剂)。

为了将这一实施方案所述的义齿基托 23 粘接于人造齿 24, 将常用于

粘接义齿基托和人造齿的粘接剂涂覆于该义齿基托 23 的整个粘接表面 23a 以及人造齿 24 的整个粘接表面 24a 上。然后加压将粘接表面 23a 和粘接表面 24a 粘接在一起。当将该牙科用制品粘接于其它牙科用制品时，只需其中至少有一种牙科用制品由环烯烃类聚合物形成即可。然而，优选两种牙科用制品均由环烯烃类聚合物形成。

在这种情况下，与上述托槽 10 一样，也优选经由本发明的接枝光聚合反应对该义齿基托 23 的粘接表面 23a 和/或该人造齿 24 的粘接表面 24a 进行改性。可采用与上述托槽 10 的情况相同的方法，对该义齿基托 23 的粘接表面 23a 和/或该人造齿 24 的粘接表面 24a 进行本发明的改性。当粘接表面 23a 和 24a 由此经受了本发明的改性后，该义齿基托 23 和人造齿 24 的粘接性能就能得到增强。

此外，本发明这一实施方案所述的义齿基托 23 和人造齿 24 可以分别具有涂覆在其粘接表面 23a 和 24a 上的可光聚合的粘接剂。为了将可光聚合的粘接剂涂覆于有待上述表面处理的义齿基托 23 和人造齿 24 上，该可光聚合的粘接剂的涂覆优选在上述的表面改性之后进行。此外，可用的所述可光聚合的粘接剂如上所述。可采用与托槽 10 的情况相同的方式实施所述可光聚合的粘接剂的涂覆。

因而，当含有涂覆在其粘接表面 23a 和 24a 上的可光聚合的粘接剂的义齿基托 23 和人造齿 24 与物件相粘接时，不需要诸如底涂剂涂覆等麻烦步骤，而是可以在即将与物件相粘接前以光照射来使其粘接。

实施例

本发明将在下列实施例和对比例中得到进一步的阐述，但是不应将本发明视为仅限于此。

实施例 1

(托槽的制备)

对一种聚环烯烃(商品名：Zeonor 1020R；玻璃化转化温度：105℃；由 ZEON 公司生产)进行普通的注塑成型以制备图 1A 中所示的托槽 10。由此制得的十个托槽 10 的总重量为 0.265g。

(托槽的表面改性)

将由此制得的托槽用乙醇在室温下清洗 30 分钟，然后在 50℃干燥 30 分钟。

随后，将含有 3 重量%的作为亲水性聚合物的聚醋酸乙烯酯和 2 重量%的作为接枝聚合引发剂的二苯酮的丙酮溶液涂覆于该托槽的粘接表面上，然后在 50℃干燥 30 分钟。之后，将含有 5 重量%的作为反应性单体的丙烯酸的 100ml 水溶液装入石英玻璃制的反应容器中。随后将该托槽也置于该反应容器中。然后用源于 Toscore HC-411A 型 400w 高压汞灯(由(株)东芝生产)紫外线照射该托槽，该汞灯置于距离液面 20cm 的位置保持 60 分钟。所照射的溶液温度为 50℃。

将经过紫外线照射的托槽用 60℃-70℃的热水清洗 30 分钟，再以丙酮清洗 5 分钟，然后在 80℃干燥 30 分钟。

如此，就获得了“托槽 A”，该托槽在其相对于牙齿表面的粘接表面上已进行过接枝光聚合反应。在前述的处理之后该托槽的重量增长为 0.2%。

实施例 2

重复实施例 1 的步骤，所不同的在于以环烯烃与乙烯的共聚物(Topas 6013；热变形温度：130℃；由三井化学(株)社生产)替代聚环烯烃。然后以与实施例 1 相同的方法对由此制得的托槽的粘接表面进行表面改性，从而获得“托槽 B”。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方法制备托槽。然后采用与实施例 1 相同的方法对由此获得的托槽的粘接表面进行表面改性。在已过滤切断了 600nm 及 600nm 以下成分的照明下，用 Bis-GMA(双酚 A-甲基丙烯酸缩水甘油酯)类可光聚合的粘接剂(商品名：Ideal lightcure，可购自美国 GAC International Inc.)在由此制备的托槽的粘接表面上进行涂覆。然后将由此涂覆的托槽在避光的封闭容器中放置 7 天，从而得到“托槽 C”。

实施例 4

重复实施例 1 的步骤而制成“托槽 D”，所不同的是该托槽的粘接表

面未经过改性。

实施例 5

(义齿基托的制备)

对聚环烯烃(商品名: Zeonor 1020R; 玻璃化转化温度: 105°C; 由 ZEON 公司生产)进行普通注射成型, 以制备图 2B 中所示的义齿基托 23。由此制得的义齿基托 23 的重量为 13.25g。

(牙列基托的表面改性)

将由此制得的义齿基托用乙醇在室温下清洗 30 分钟, 然后在 50°C 干燥 30 分钟。

随后, 将含有 3 重量%的作为亲水性聚合物的聚醋酸乙烯酯和 2 重量%的作为接枝聚合引发剂的二苯酮的丙酮溶液涂覆于该义齿基托相对于人造齿的粘接表面上, 然后在 50°C 干燥 30 分钟。之后, 将含有 5 重量%的作为反应性单体的丙烯酸的 200ml 水溶液装入石英玻璃制的反应容器中。随后将该义齿基托也置于该反应容器中。然后用源于 Toscore HC-411A 型 400w 高压汞灯(由(株)东芝生产)的紫外线照射该义齿基托, 将该汞灯置于距离液面 20cm 的位置保持 60 分钟。所照射的溶液温度为 45°C。

将经过紫外线照射的义齿基托用 60°C-70°C 的热水清洗 30 分钟, 再以丙酮清洗 5 分钟, 然后在 80°C 干燥 30 分钟。

如此, 就获得了“义齿基托 A”, 该义齿基托在其相对于人造齿表面的粘接表面上已进行过接枝光聚合反应。在前述的处理之后该义齿基托的重量增长为 0.12%。

实施例 6

重复实施例 5 的步骤, 所不同的是以环烯烃与乙烯的共聚物(Topas 6013; 热变形温度: 130°C; 由三井化学生产)替代聚环烯烃。然后采用与实施例 5 相同的方法对由此制得的义齿基托相对于人造齿的粘接表面上进行表面改性, 从而获得“义齿基托 B”。

实施例 7

以与实施例 5 相同的方法制备义齿基托。然后采用与实施例 5 相同

的方法在由此获得的义齿基托的相对于人造齿的粘接表面上进行表面改性。在已过滤切断了 600nm 及 600nm 以下成分的照明下，用 Bis-GMA 类可光聚合的粘接剂(商品名：Ideal lightcure，可购自美国 GAC International Inc.)在由此制备的义齿基托的粘接表面上进行涂覆。然后将由此涂覆的义齿基托在避光的封闭容器中放置 7 天，从而得到“义齿基托 C”。

实施例 8

重复实施例 5 的步骤，从而制得“义齿基托 D”，所不同的是该义齿基托的相对于人造齿的粘接表面未经过改性。

对比例 1

重复实施例 1 的步骤，所不同的在于以聚丙烯(商品名：J-754HP，由出光石油化学(株)社生产)代替聚环烯烃。然后对由此制得的托槽进行表面改性，从而获得“托槽 E”。

对比例 2

用对比例 1 中所用的聚丙烯来制备“托槽 F”。然而，没有实施对比例 1 中的表面改性。

对比例 3

重复对比例 1 的步骤，所不同的在于以玻璃纤维增强的聚丙烯(商品名：L-3040P；玻璃纤维含量：30%；由出光石油化学(株)社生产)替代聚丙烯。然后以与对比例 1 相同的方法对由此制得的托槽进行表面改性，从而获得“托槽 G”。

对比例 4

用对比例 3 中所用的玻璃纤维增强的聚丙烯来制备“托槽 H”。但本对比例中没有实施对比例 3 中进行的托槽粘接表面的改性。

对比例 5

重复对比例 1 中的步骤，所不同的在于以聚碳酸酯(商品名：Lexan，由 GE Plastics Inc.生产)替代聚丙烯，从而制得“托槽 I”。然而，本对比例中没有实施对比例 1 中进行的表面改性。

对比例 6

重复实施例 5 的步骤, 所不同的在于以聚乙烯(商品名: 0628G, 由 Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.生产)替代环烯烃。然后以与实施例 5 相同的方法对由此制得的义齿基托进行表面改性, 从而获得“义齿基托 E”。

对比例 7

用对比例 6 中所用的聚乙烯来制备“义齿基托 F”。然而, 本对比例中没有实施对比例 6 中进行的表面改性。

对比例 8

重复对比例 6 中的步骤, 所不同的在于以聚甲基丙烯酸甲酯(商品名: ACRYCON, 由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd.生产)和 0.5 重量%的过氧化苯甲酰替代聚乙烯, 从而制得“义齿基托 G”。然而, 本对比例没有实施对比例 6 中进行的表面改性。

对比例 9

重复对比例 6 的步骤, 所不同的在于以聚碳酸酯(商品名: Lexan, 由 GE Plastics Inc.生产)替代聚乙烯, 从而制得“聚碳酸酯制的义齿基托 H”。然而, 本对比例中没有实施对比例 6 中进行的表面改性。

评估

(透光率)

从上述制得的托槽 A 到 I 上切取厚度为 3mm 的样品。然后根据 ASTM D1003 测定每份样品的透光率。

(拉伸破坏测试)

将上述制备的托槽 A 到 I 和义齿基托 A 到 H 分别固定在 5567 型拉伸测试机(由美国 Instron Ltd.生产)上。当其在拉伸方向上的变形达到 10% 时, 测定其所需的拉伸强度。

(着色性测试)

将三种染料即 Dianix Blue AC-E, Dianix Yellow AC-E 和 Dianix RED AC-E(均由 Dyestar Japan, Ltd.生产)均溶解于水中, 其浓度为 3 重量%。然后加热该溶液使其温度为 70°C 到 80°C。

然后将托槽 A 到 I 和义齿基托 A 到 H 均置于该溶液中。随后将该溶液加热 30 分钟。之后, 将这些托槽和义齿基托分别煮沸, 然后在含有中

性洗涤剂的水中清洗，再进行干燥。然后比较所得产物的着色性。

根据下列标准来评估着色性。

E: 几乎不着色

P: 着色

(剪断粘接强度测试)

用粘接剂分别在上述制备的托槽 A、B 和 D 以及对比托槽 E 到 I 的粘接表面上进行涂覆，然后将其粘接到粘附体上，该粘附体是一种牙齿模型(圆筒状的氧化铝陶瓷，其直径为 8mm，高度为 10mm，其相对于托槽的粘接表面已经过硅烷处理)。作为所述粘接剂，可采用 Bis-GMA 类的粘接剂(商品名: Accubond; 双浆料(two-paste)混合型，化学聚合型; 购自美国的 GAC International Inc.)。将该托槽粘接的粘附体置于 37°C 在大气环境中放置 24 小时，然后以 5567 型拉伸测试机(由美国 Instron Ltd. 生产)测定其剪断粘接强度。

对托槽 C 施压以使之粘接固定在与上述相同的粘附体的粘接表面上，随后以波长约为 470nm(600 到 750mW/cm²)的光照射 40 秒钟以引发该粘接剂的聚合反应。之后，将已与该托槽粘接的粘附体置于 37°C 在大气环境中放置 24 小时，然后以 5567 型拉伸测试机(由美国 Instron Ltd. 生产)测定其剪断粘接强度。

用粘接剂分别在上述制备的义齿基托 A、B 和 D 以及对比义齿基托 E 到 H 的相对于人造齿的粘接表面(义齿安装表面)上进行涂覆。然后将人造齿(商品名: Surpass(前齿)C3, 由 GC Dental Co., Ltd 生产)粘接于上述义齿基托上。作为所述粘接剂，可采用 Bis-GMA 类粘接剂(商品名: Accubond; 双浆料混合型，化学聚合型; 购自美国 GAC International Inc.)。

将已与该人造齿粘接的义齿基托均置于 37°C 在大气环境中放置 24 小时，然后以 5567 型拉伸测试机(由美国 Instron Ltd. 生产)测定其剪断粘接强度。

采用与上述相同的方法将义齿粘接于义齿基托 C 上。然后以波长约为 470nm(600 到 750mW/cm²)的光照射 80 秒钟以引发该粘接剂的聚合反应。之后，将已与该人造齿粘接的义齿基托置于 37°C 在大气环境中放置

4 小时, 然后以 4456 型拉伸测试机(由美国 Instron Ltd.生产)测定其剪断粘接强度。

测试结果列于表 1 中。

[表 1]

	托槽种类	拉伸破坏强度 (Kgf)	%透光率	着色性	粘接力(Kgf)
实 施 例	1 托槽 A(经表面改性)	63	92	E	16.0
	2 托槽 B(经表面改性)	60	92	E	15.7
	3 托槽 C(经表面改性+ 可光聚合的粘接剂)	63	92	E	16.3
	4 托槽 D(未经表面改性)	63	92	E	4.5
对 比 例	1 托槽 E(经表面改性)	43	<80	E	13.5
	2 托槽 F(未经表面改性)	43	<80	E	3.7
	3 托槽 G(经表面改性)	70	<80	E	13.0
	4 托槽 H(未经表面改性)	70	<80	E	4.0
	5 托槽 I(未经表面改性)	60	89	P	14.5

[表 2]

	义齿基托种类	拉伸断裂强度(Kgf)	着色性	粘接力 (Kgf)
实 施 例	5 义齿基托 A(经表面改性)	63	E	15.3
	6 义齿基托 B(经表面改性)	60	E	14.5
	7 义齿基托 C(经表面改性+ 可光聚合的粘接剂)	63	E	15.0
	8 义齿基托 D(未经表面改性)	63	E	3.5
对 比 例	6 义齿基托 E(经表面改性)	27	E	12.3
	7 义齿基托 F(未经表面改性)	27	E	3.3
	8 义齿基托 G(未经表面改性)	61	P	13.8
	9 义齿基托 H(未经表面改性)	60	P	11.5

正如表 1 中的结果所示, 与对比托槽 E 到 I 相比, 本发明的环烯烃类托槽 A 到 D 具有优异的拉伸破坏强度、透光率以及着色性。而正如表 2 的结果所示, 与对比义齿基托相比, 本发明的义齿基托 A 到 D 具有极好的拉伸破坏强度和着色性。

本发明的表面改性可增强这些制品的粘接强度。还可以得知的是本发明的表面改性方法可特别显著地增强本发明的托槽和义齿基托的粘接强度。

本发明的托槽 D(未经表面改性)在粘接力上劣于由聚碳酸酯制成的托槽 I(未经表面改性)。然而, 托槽 I 显示出极差的着色性, 因而不能被用作正畸矫治用器材。相似的, 义齿基托 D(未经表面改性)在粘接力上

不如义齿基托 G 和 H(均未经表面改性)。但是, 义齿基托 G 和 H 显示出极差的着色性, 因而无法用作义齿用器材。

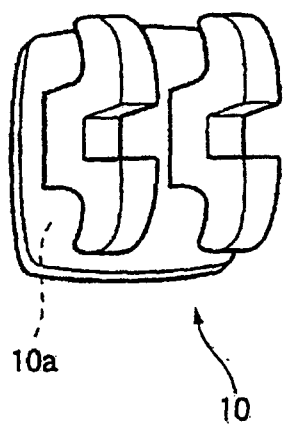


图 1A

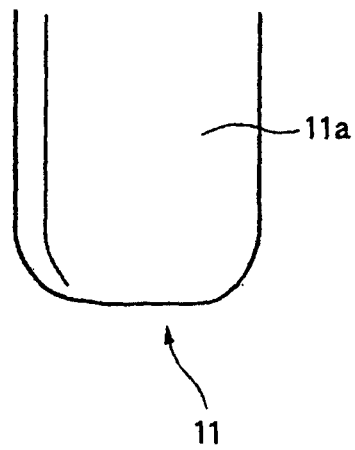


图 1B

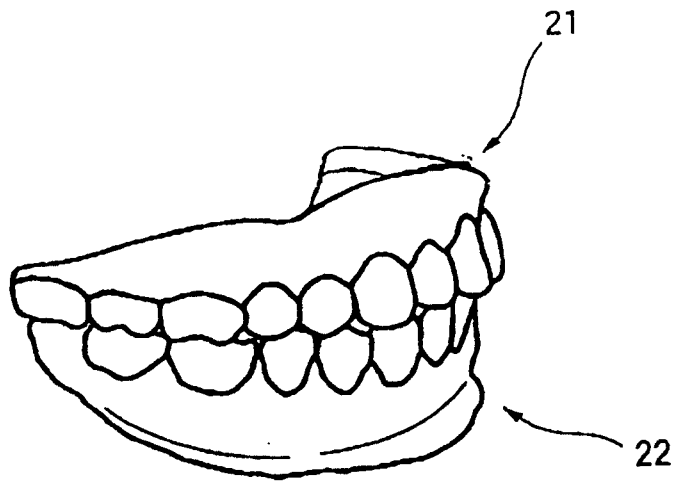


图 2A

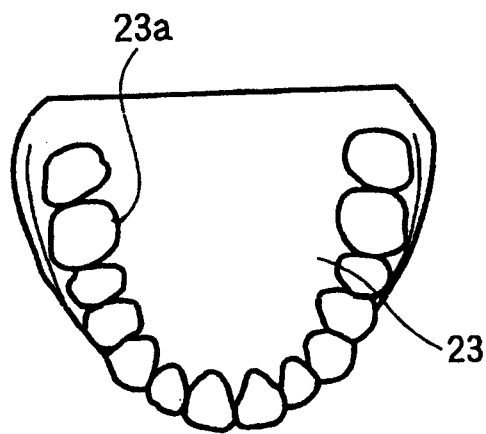


图 2B

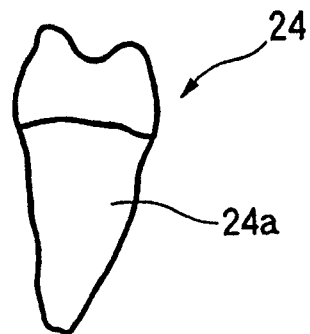


图 2C