

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99119786.0

[43]公开日 2000年5月24日

[11]公开号 CN 1253767A

[22]申请日 1999.8.20 [21]申请号 99119786.0

[30]优先权

[32]1998.8.20 [33]JP [31]233777/1998

[32]1999.1.27 [33]JP [31]17826/1999

[71]申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72]发明人 中濂和光 冈田浩一 今里聪

惠比须繁之 土谷裕彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 45 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 牙用粘合剂组合物

[57]摘要

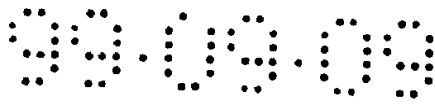
提供一种牙科使用的抗菌粘合组合物,它含有(A)抗菌底层,它包含具有烯 不饱和基团和至少一种或多种选自铵基、吡啶鎓基和磷基的阳离子基团的抗菌 可聚合单体和挥发性溶剂,和(B)粘合组合物,它含有具有酸基团的 可聚合 单体、可聚合单体和聚合引发剂;和牙科使用的 粘合组合物,它含有(P)粘 结底层,它含有具有酸基团的 可聚合单体、亲水性可聚合单体和水,和(Q) 粘合剂, 它含有可聚合单体和均作为聚合引发剂的酰基磷氧化物 化合物和 α - 二酮化合物。本发明的粘合组合物可抑制 使用牙科修复材料修复时牙的粘合区 域中生龋细菌的 生长,从而预防该区域周围的二次骨疡和感染性牙炎,并 且可 增强粘合强度,特别是牙科修复材料与牙的粘合耐 久性。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权利要求书

- 1、牙科使用的抗菌粘合组合物，含有(A)抗菌底层，它包含具有烯不饱和基团和至少一种选自铵基、吡啶鎓基和磷基的阳离子基团的抗菌可聚合单体和挥发性溶剂，和(B)粘合组合物，它含有具有酸基团的可聚合单体、可聚合单体和聚合引发剂。
- 2、权利要求 1 的牙科使用的抗菌粘合组合物，其中所述的粘合组合物(B)由(C)含有具有酸基团的可聚合单体、亲水性可聚合单体和水的粘结底层和(D)含有可聚合单体和聚合引发剂的粘合剂组成。
- 3、权利要求 2 的牙科使用的抗菌粘合组合物，其中所述粘合剂(D)还含有具有酸基团的可聚合单体。
- 4、权利要求 1-3 的任一牙科使用的抗菌粘合组合物，其中所述粘合剂(D)含有均作为聚合引发剂的酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物。
- 5、牙科使用的粘合组合物，含有(P)粘结底层，它含有具有酸基团的可聚合单体、亲水性可聚合单体和水，和(Q)粘合剂，它含有可聚合单体和均作为聚合引发剂的酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物。
- 6、权利要求 5 的牙科使用的粘合组合物，其中所述的酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物的比在 1: 0.01 到 1: 0.5 之间。
- 7、权利要求 5 或 6 的牙科使用的粘合组合物，其中所述的粘合剂(Q)还含有具有酸基团的可聚合单体。
- 8、权利要求 5-7 的任一牙科使用的粘合组合物，其中所述粘结底层(P)还含有聚合引发剂。
- 9、牙科使用的抗菌粘合组合物，含有(A)抗菌底层，它包含具有烯不饱和基团和至少一种选自铵基、吡啶鎓基和磷基的阳离子基团的抗菌可聚合单体和挥发性溶剂，(P)粘结底层，它含有具有酸基团的可聚合单体、亲水性可聚合单体、水和聚合引发剂，和(Q)粘合剂，它含有可聚合单体和具有酸基团的可聚合单体，以及均作为聚合引发剂的酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物，其中所述酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物的比在 1: 0.01 到 1: 0.5 之间。



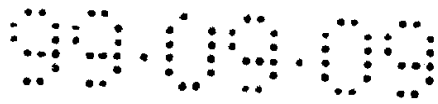
说明书

牙用粘合剂组合物

5 本发明涉及牙用粘合剂组合物。具体说，本发明涉及在牙科治疗中在牙齿与牙科修复材料间具有极好粘结特性的牙用粘合剂组合物，该组合物抑制粘合区域生龋细菌的生长。

在牙科治疗中，采用牙科修复材料经牙科修复术修复牙齿的局部缺损时，修复材料例如有：牙科修复用的复合树脂、复合聚合物、金属合金和陶瓷，常
10 采用牙用粘合剂组合物。但将牙科修复材料直接粘合在牙齿表面上时，由于其不是本身与牙齿粘合的，所以其粘合强度难以令人满意。结果，直接粘合在牙齿上的牙科修复材料会剥落，或是在牙齿和牙科修复材料的粘合界面之间会有细菌侵入，导致二次骨疡和感染性牙炎。

为解决这一问题，迄今已尝试采用各种牙科粘合方法，其中包括将某些
15 牙面处理剂预先涂敷在需要修复的牙齿缺损部位上。某些报道称这种牙面处理剂能改进经预处理的牙齿与所涂敷的修复材料之间的粘合强度。例如：(1)《牙科研究杂志》(34 卷, 849—854 页, 1955)中述及某些酸蚀底层能改进牙科修复材料与牙釉质间的粘合强度；(2)《牙科研究杂志》(63 卷, 1087—1089 页, 1984)中述及了含有戊二醛、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(下文称为 HEMA)和水的底层组
20 合物，它能增进牙科修复材料对牙齿的粘合强度；(3) JP-A-62-223289 述及了在 HEMA 含水溶液中经加酸制成的底层可改善牙科修复材料对牙釉质和牙齿的粘合强度，其中酸如马来酸、硝酸或对甲苯磺酸；(4) JP-A-1-113057 中述及了在 HEMA 含水溶液中加入某种酸盐制成的底层可改善牙科修复材料对牙釉质和牙齿的粘合强度；(5)《牙用材料和仪器》(Materials and Instruments for
25 Dental Use, 第 9 卷, 65-73 页, 1990)中述及在 HEMA 含水溶液中加入含有氨基酸残基的单体制成的底层可改善牙科修复材料对牙釉质和牙齿的粘合强度，其中单体例如可以是 N-丙烯酰苯胺等。此外，(6) JP-A-3-240712 中公开了一种牙用粘合剂组合物，其是通过在 HEMA 含水溶液中加入含有酸性基团的可聚合单体和固化剂而制成的；以及(7) JP-A-4-8368 中述及了在(6)的牙用粘合剂组
30 合物中加入氨基化合物能改善牙科修复材料对牙齿的粘合强度。



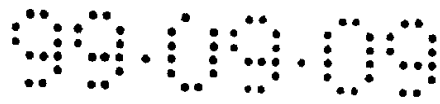
具体说，采用自蚀粘结底层的牙科粘合方法是一项极好的技术，易于操作，并能达到较高的牙齿粘结强度。用于该方法的粘结底层包括酸(包括酸性单体)、亲水单体和水，所用方法包括将该底层涂敷在牙面上，对经底层包覆的牙齿不经清洗和干化直接涂敷粘合材料。

5 但自蚀粘结底层无需用水清洗也存在问题，尽管涂敷后在干化过程中可通过牙用气枪除去大部分溶剂(如水等)，但仍会有部分可聚合单体存留在牙面中。经光照，剩余的单体会与覆盖的粘合材料一同聚合和固化。但粘结底层中所含的单体聚合能力低时，如含有亲水单体和酸性单体时，其不能立即全部发生聚合。为增进其聚合能力，迄今已尝试在其中加入光聚合引发剂，用以改
10 进粘结底层，但至今也没有有效的办法。结果是，用于牙面的粘合材料(包括粘结底层)中单体的聚合作用不充分，并且在牙齿经修复材料修复后的一定时期内，牙齿和对接材料间会形成裂缝，从而导致边缘渗漏，或会导致对接材料剥落。迄今，粘结底层的这些问题常被指出。具体说，当粘合材料仅经短时间光照时，问题更为明显。

15 增加组合物中光聚合引发剂的用量会在一定程度上改进粘结底层和粘合材料的聚合固化能力。过量增加组合物中引发剂的用量则会出现以下问题：由于引发剂中不含可聚合基团，组合物固化产物中存留的引发剂会过多地释放出来，此外，固化产物的机械强度降低，并且不久固化产物会因失效而变色。这种情况下，对牙冠的美观修复是不可能的。基于这些原因，在组合物中加入大
20 量引发剂的办法是行不通的。

仍存在因细菌侵入牙齿和所涂敷的修复材料间的粘合面而导致的二次骨疡和感染性牙炎的问题，此外还存在粘合材料使用期间的耐久性问题。这些都是常被指出的严重问题。

为防止细菌侵入粘合面，也尝试采用了抗菌性牙用粘合材料。例如在 JP-
25 A-1-17107 中公开了含有抗菌剂的牙用粘固粉。JP-A-2-16176 和 8-198723 中公开了一种牙用预处理剂，其中含有烷基季铵盐。其中虽没有具体提及该预处理剂的抗菌特性，但应用烷基季铵盐就会具有抗菌能力。但抗菌剂和季铵盐均不含可聚合基团，因此在含有这些成分的牙用粘合组合物在牙齿上聚合和固化后，他们会从组合物中释放出来进入口腔。由此，抗菌剂和烷基季铵盐在牙科
30 应用前，要求其安全性完全得到确认。其另一问题是抗菌剂和烷基季铵盐没有



长期抗菌能力。

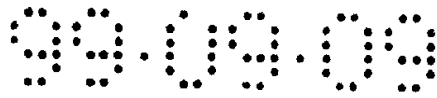
JP-A-6-9725 和 7-215814 中公开了牙用组合物，其中含有抗菌性可聚合单体和含有酸基的可聚合单体。其中述及的抗菌特性是抗菌剂不会从牙用组合物的聚合(或固化)产物中释放出来的特性。其中，固化产物不会释放出抗菌组分。其中述及通过抗菌可聚合单体和其他单体共聚形成的固化产物的表面具有抗菌能力。特别是在所提出的该牙用组合物的固化聚合物产物中，共聚形成的抗菌化合物露置在固化聚合物的表面上，它能减少附着在固化产物表面上的细菌，但却不能杀灭存在于牙小管粘结界面上微细结构中存在的细菌。

JP-A-8-157318 中提出了解决该问题的一种办法，其中公开了一种抗菌粘结底层，其中含有抗菌性可聚合单体、含有酸基的可聚合单体、含醇羟基的可聚合单体、水和聚合催化剂。

所提出的技术的特征在于：将抗菌性可聚合单体加入到粘结底层中用以杀灭牙齿中和牙齿周围的细菌，同时还能达到牙齿脱钙作用，并且底层组合物的聚合和固化产物中抗菌剂不会从其表面释放出来。因此这是一项极为有用的技术。但粘结底层中含有大量难于挥发的组分，如所述的含有酸基的可聚合单体，以及含醇羟基的可聚合单体。因此，细菌与所形成的产物中的抗菌性可聚合单体接触的可能性很小，因此粘结底层未能显示出令人满意的抗菌能力。此外，当粘结底层在牙齿上固化后，它会在固化产物和牙齿间的粘合界面上或粘合界面周围形成一层抗菌可聚合单体与其他可聚合单体形成的共聚物。但其他可聚合单体与抗菌单体的用量比很大，粘结底层仍难于产生令人满意的抗菌效果。

大量增加粘结底层中抗菌可聚合单体的用量、或者大量降低其中含酸基的可聚合单体以及含有醇羟基的可聚合单体的用量能在一定程度上改善粘结底层的抗菌能力，但其是不可行的，因为这会大大降低粘结底层对牙齿的粘合力。

含有抗菌可聚合单体和挥发性溶剂的组合物也是已知的。例如，在 JP-A-9-67546 中，可在粘结组合物中加入抗菌可聚合单体，其中该粘结组合物中含有能与金属粘合的单体和一种挥发性溶剂。但 JP-A-9-67546 中公开的粘结组合物涉及金属表面的改性，并未提及其中有关于杀灭牙齿中和牙齿周围细菌的技术。本发明人对 JP-A-9-67546 的实施例中的组合物进行了测试，该组合物对牙齿的粘合强度不高。



JP-A-10-236915 中公开了一种龋齿检测用抗菌液，其中含有抗菌可聚合单体、染料、水和/或可与水混溶的溶剂。该抗菌液主要是在采用切割工具从牙齿中除去坏牙之前涂敷在牙齿上，用于杀灭存在于坏牙中和坏牙周围的生龋细菌，把坏牙与未受影响的健康牙齿区分开来，所公开的该项技术是十分有用的。但龋齿检测抗菌液中存在的多数抗菌可聚合单体会与经切割工具除去的坏牙一起被去除。这种情况下，经处理的牙齿中和牙齿周围的单体的浓度不高。因此即使抗菌液能杀灭牙齿中和牙齿周围的生龋细菌，其对侵入补牙部位的生龋细菌几乎是无效的，因此不能预防侵入经处理部位的生龋细菌的生长。

本发明的主题是提供牙用粘结组合物，该组合物能抑制使用牙科修复材料修复的牙齿粘合区域中生龋细菌的生长，从而可预防治疗区域周围二次骨疡和感染性牙炎，并且可增强粘合强度，特别是牙科修复材料与牙的粘合耐久性。

为达到上述主题，本发明人对如何预防经牙科修复材料修复的牙齿上粘合区域中生龋细菌的生长、以及如何增进牙科修复材料与经修复牙齿间粘合耐久性进行了刻苦的研究，结果发现以下新技术：

15 (1) 预防生龋细菌生长的技术

将含有特定抗菌可聚合单体和挥发性溶剂的抗菌底层涂敷在牙面周围，自然风干或采用牙用鼓风机进行干化，从而使牙齿表面上具有高浓度的抗菌可聚合单体，从而能杀灭附着在牙齿牙面上的细菌；然后，在牙齿部位上涂敷包括含酸基的可聚合单体、可聚合单体和聚合反应引发剂的粘结组合物，该组合物与预先涂敷的抗菌单体一同固化，从而在牙齿和粘合材料的接触面上形成高浓度的抗菌聚合物层。在这种情况下，抗菌聚合物层能杀灭侵入粘合面的细菌，存在于粘合面间的聚合物能长期保持抗菌能力。

(2) 增进粘合组合物粘合耐久性的技术：

上述的粘结剂组合物由两种组合物组成，其一是粘结底层，其中包括含有酸基的可聚合单体、亲水性可聚合单体和水，另一种为粘合剂，其中含有可聚合单体和聚合引发剂。这种粘结组合物被称为自蚀性粘结组分。粘合剂中的光聚合引发剂包含酰基磷氧化物和 α -二酮化合物。首先在牙齿上涂敷粘结底层，然后其在短期内与粘合剂一同固化，在牙齿上形成硬固化层，硬固化层与牙齿间的粘合耐久性由此得到了增强。

30 基于上述的技术(1)和(2)，本发明人发现：与常规的粘合组合物相比，

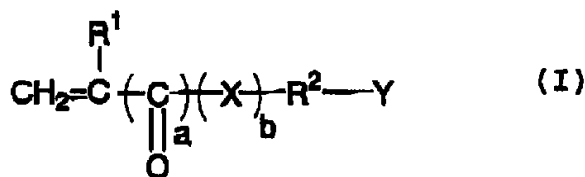
本发明的粘合组合物能显著预防牙齿和所用牙科修复材料间粘合区域中生龋细菌的生长，并能增进粘合强度，特别是牙齿与所用牙科修复材料间的粘合耐久性。

5 本发明是牙用抗菌粘合组合物，其中含有(A)抗菌底层，它包含具有烯不饱和基团和至少一种选自铵基、吡啶鎓基、磷基的阳离子基团的抗菌可聚合单体，以及挥发性溶剂，和(B)粘结组合物，其中包括含有酸基的可聚合单体、可聚合单体和聚合引发剂。

10 本发明还包括牙用粘合组合物，其中包括(P)粘结底层，其中包括含有酸基的可聚合单体、一种亲水性可聚合单体和水，以及(Q)粘合剂，其中含有可聚合单体，和均作为聚合引发剂的酰基磷氧化物和 α -二酮化合物。

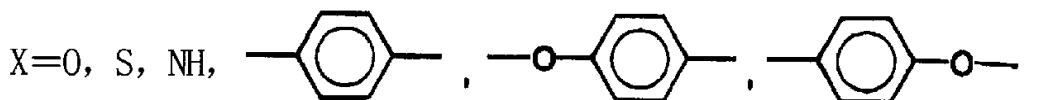
15 本发明中的术语“粘结组合物”是指用于将牙科修复材料粘合在牙齿上的粘结剂，其中包括牙齿和修复材料粘合前在牙齿上或在牙科修复材料上涂敷的粘结底层，用于增进两者间的粘合强度。具体来说，本发明的粘结组合物中任意组合地包含两种或多种组分的组合物，其被分别包封或包装，例如可以是粘结底层和粘合剂的混合物，或粘结底层与树脂粘固粉的组合。

适用于本发明的抗菌可聚合单体是含有烯不饱和基团和至少一种选自铵基、吡啶鎓基和磷基的阳离子基团的抗菌可聚合单体。例如一般使用通式(I)-(IV)的抗菌可聚合单体：



20 其中 $\text{R}^1 = \text{H}$ 或甲基，

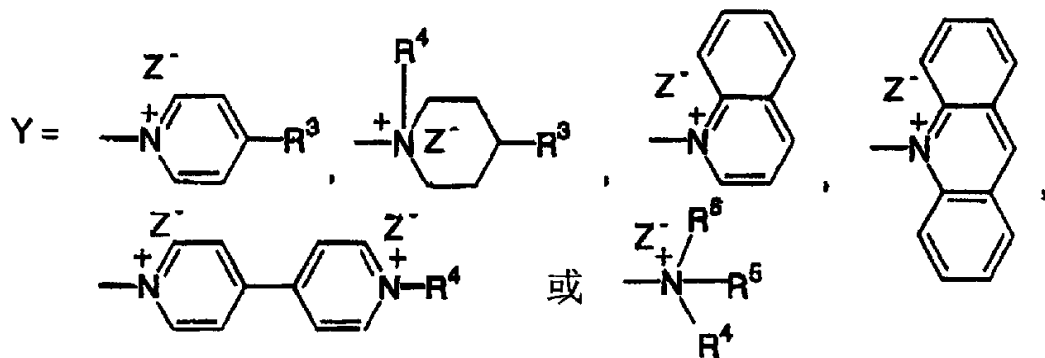
$\text{R}^2 =$ 有 2-25 个碳原子的亚烷基，



$-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$ ，

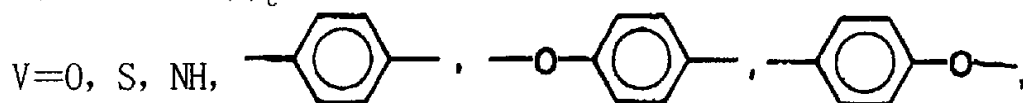
$a = 0$ 或 1 ，

25 $b = 0$ 或 1 ，



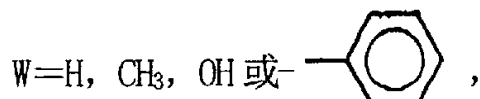
$R^3 = \text{H}$ 或 $-(V)_c-R^7-W$,

$R^4, R^5, R^6 = -(V)_c-R^7-W$,



5 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$,

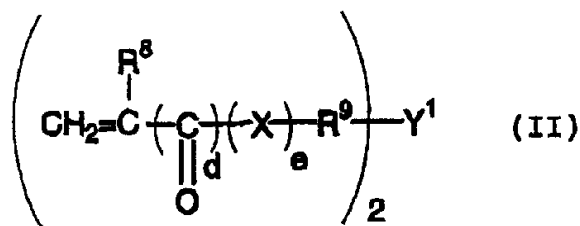
$R^7 =$ 有 1-25 个碳原子的亚烷基,



$c = 0$ 或 1 ,

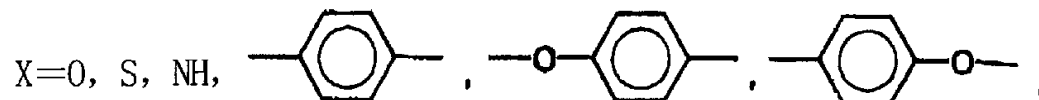
$Z =$ 阴离子。

10



其中 $R^8 = \text{H}$ 或甲基,

$R^9 =$ 有 2-25 个碳原子的亚烷基,

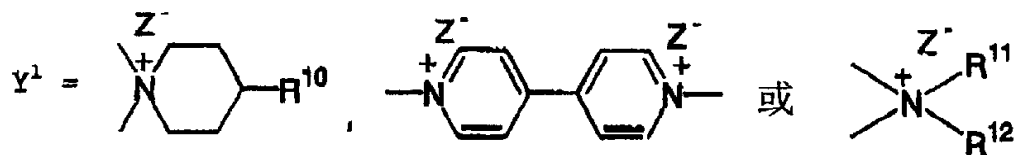


$-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$,

15

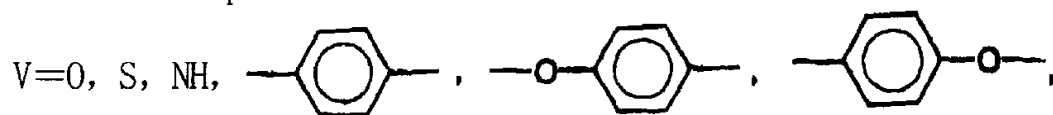
$d = 0$ 或 1 ,

$e = 0$ 或 1 ,



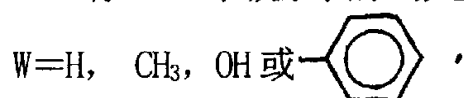
$R^{10} = \text{H}$ 或 $-(V)_f-R^{13}-W$,

$R^{11}, R^{12} = -(V)_f-R^{13}-W$,



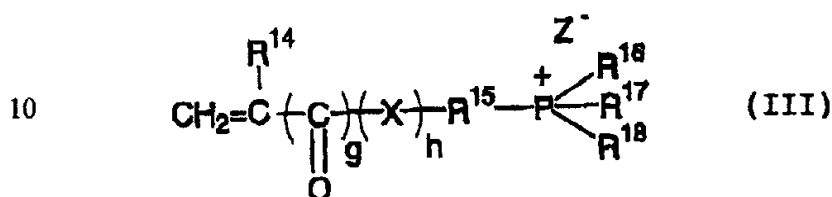
5 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$,

$R^{13} =$ 有 1-25 个碳原子的亚烷基,



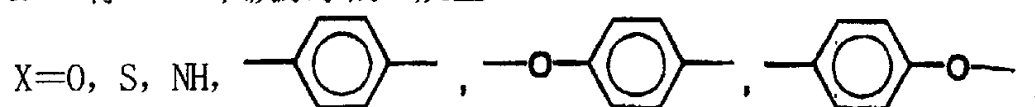
$f = 0$ 或 1,

$Z =$ 阴离子。



其中 $R^{14} = \text{H}$ 或 甲基,

$R^{15} =$ 有 2-25 个碳原子的亚烷基,

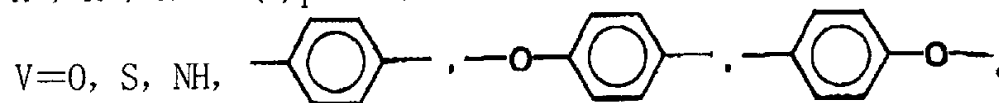


$-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$,

15 $g = 0$ 或 1,

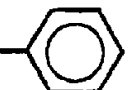
$h = 0$ 或 1,

$R^{16}, R^{17}, R^{18} = -(V)_i-R^{19}-W$,



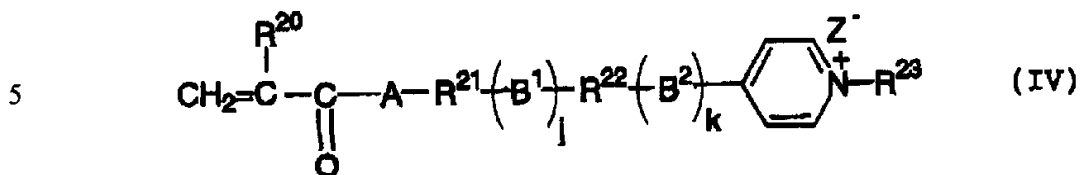
$-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$,

R^{19} = 有 1-25 个碳原子的亚烷基,

$W = H, CH_3, OH$ 或  .

$i = 0$ 或 1 ,

$Z =$ 阴离子。

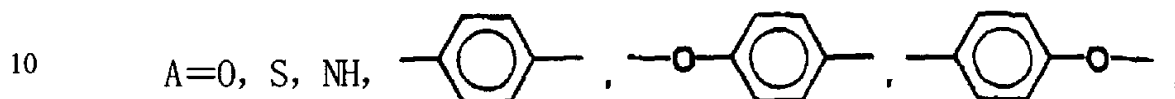


其中 $R^{20} = H$ 或甲基,

$R^{21}, R^{22} =$ 有 1-25 个碳原子的亚烷基,

$j = 0$ 或 1 ,

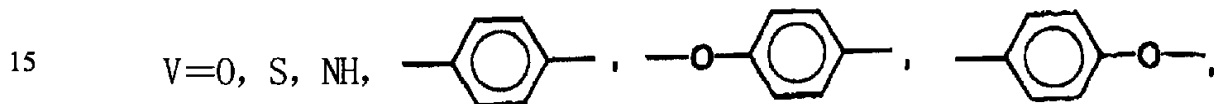
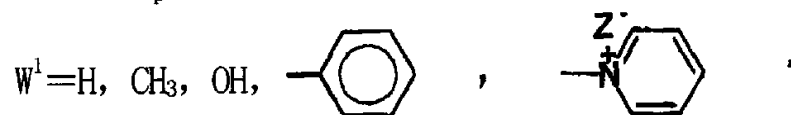
$k = 0$ 或 1 ,



$-CH_2O-$ 或 $-OCH_2-$,

$B^1, B^2 = -CO-, -COO-, -OCO-, -O-, -S-, -NHCOO-$ 或 $-OCONH-$,

$R^{23} = -(V)_p-R^{24}-W^1,$



$-CH_2O-$ 或 $-OCH_2-$,

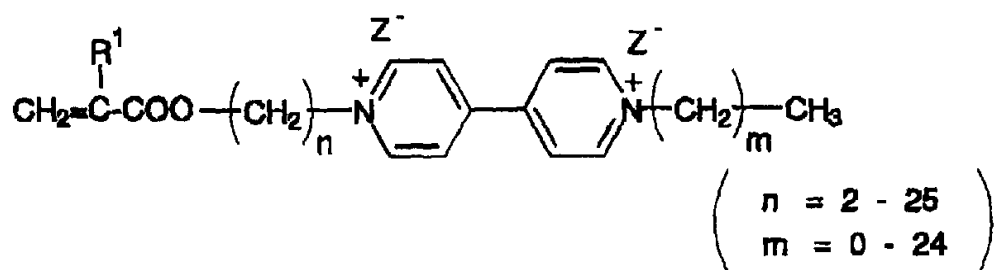
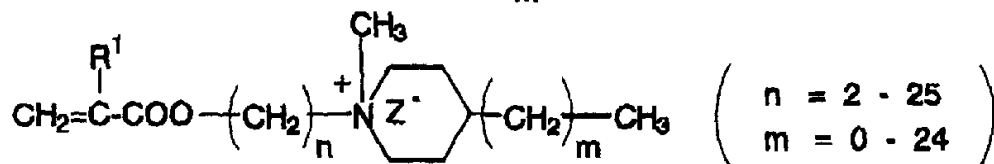
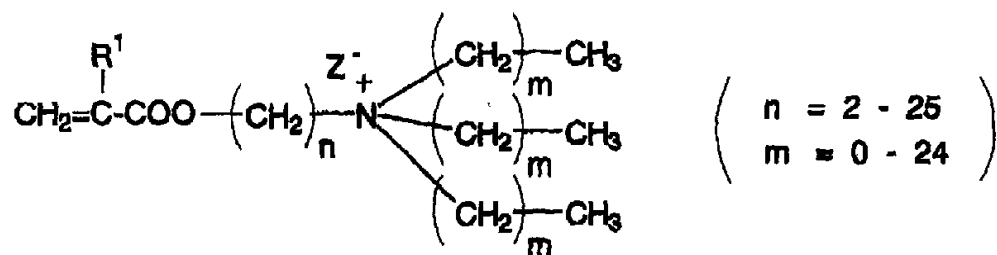
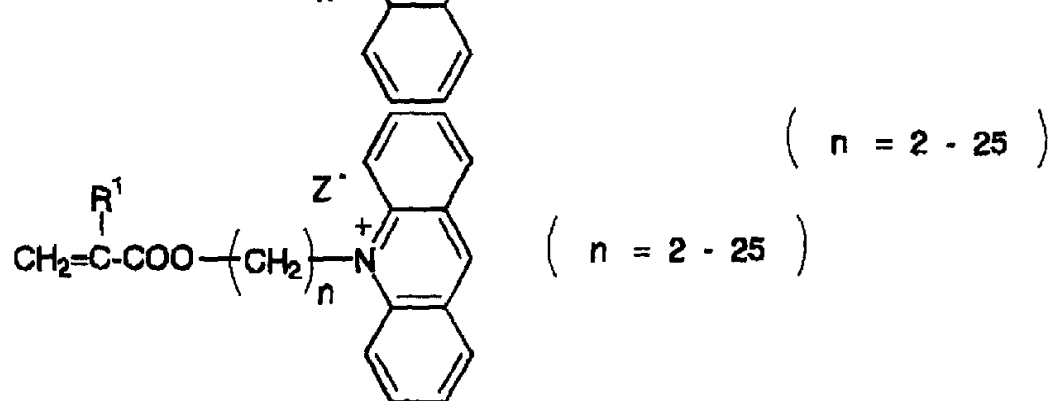
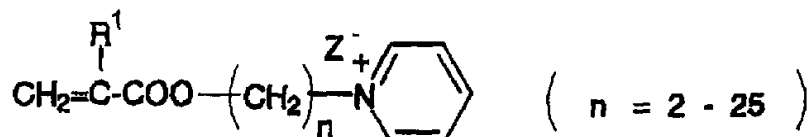
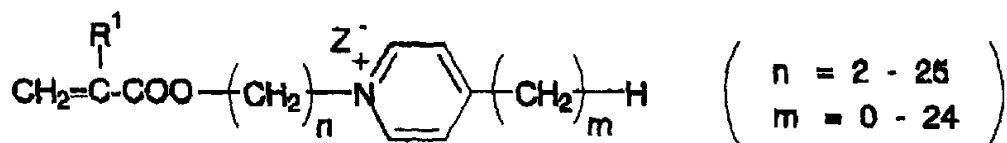
$R^{24} =$ 有 1-25 个碳原子的亚烷基,

$p = 0$ 或 1 ,

$Z =$ 阴离子。

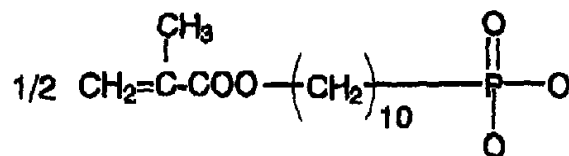
20 通式(I)化合物的具体实例包括如下:

【化5】



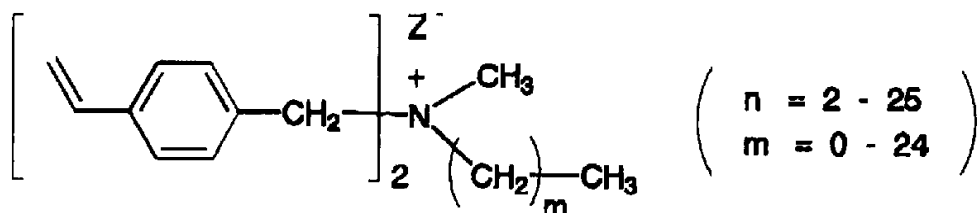
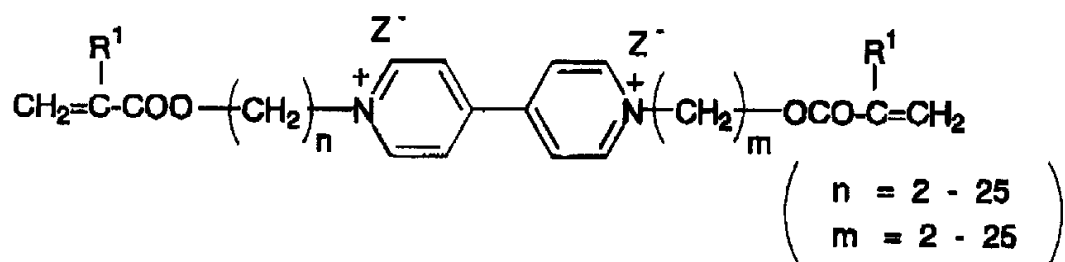
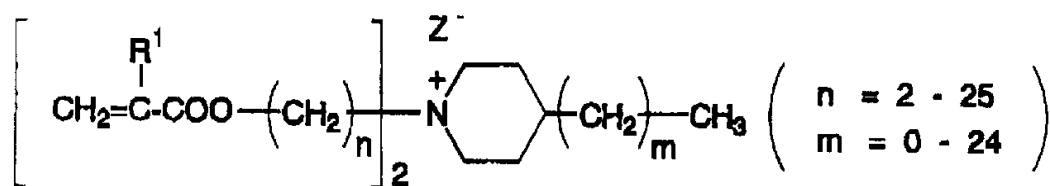
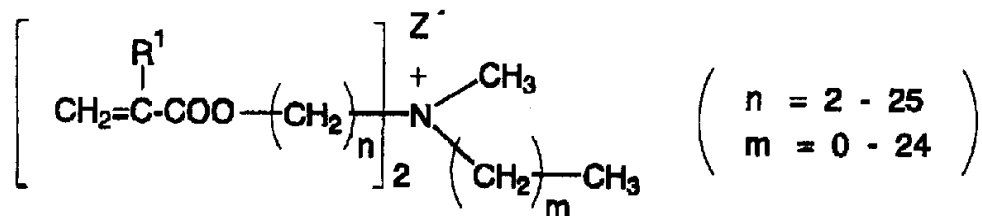
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{PO}_4, 1/2 \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{-SO}_3, \text{CH}_3\text{COO},$



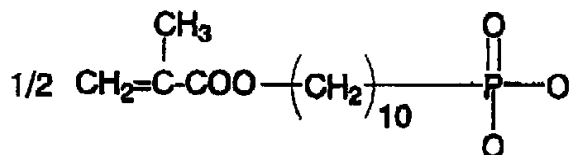
通式(II)化合物的具体实例包括如下:

【化6】



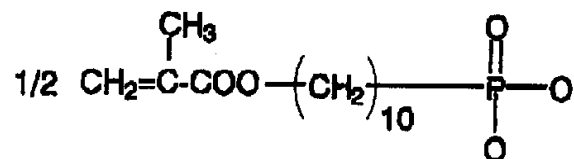
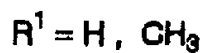
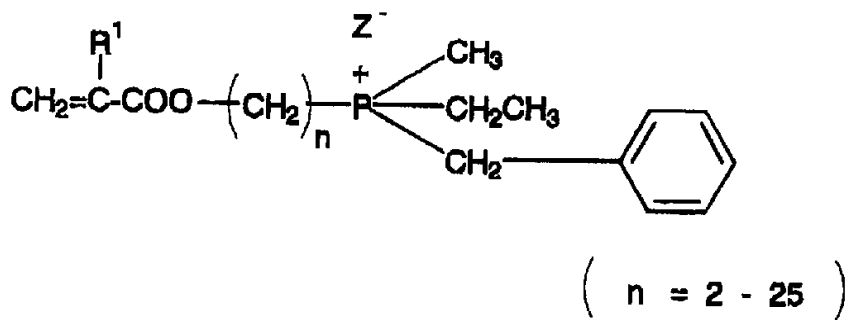
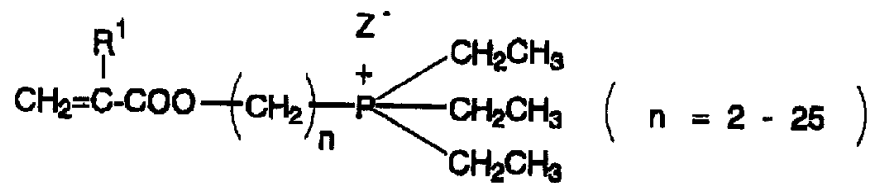
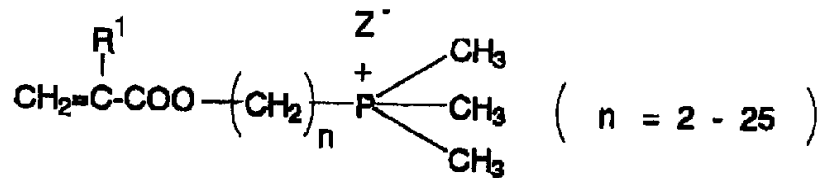
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{PO}_4, 1/2 \text{SO}_4, \text{CH}_3\text{-SO}_3, \text{CH}_3\text{COO},$



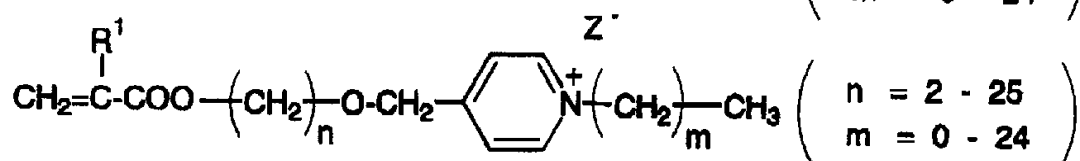
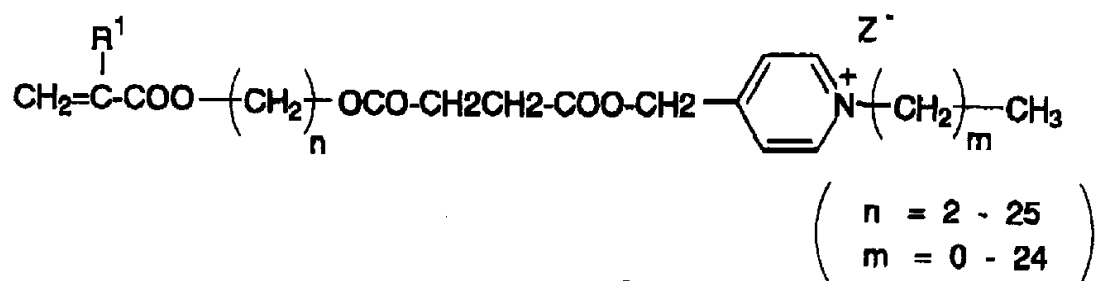
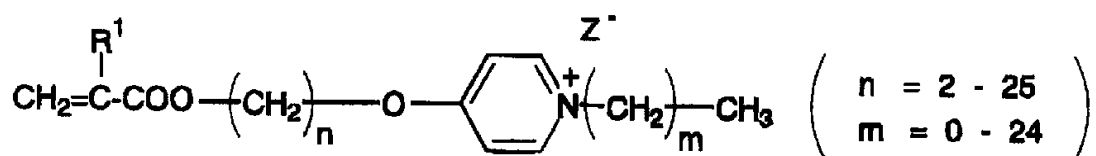
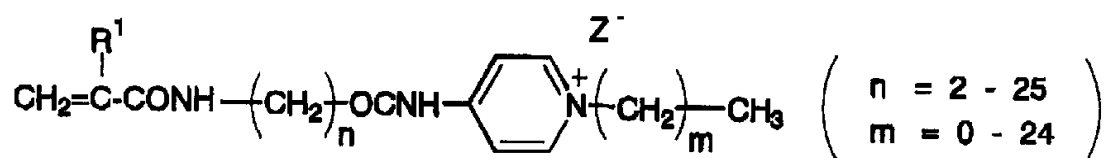
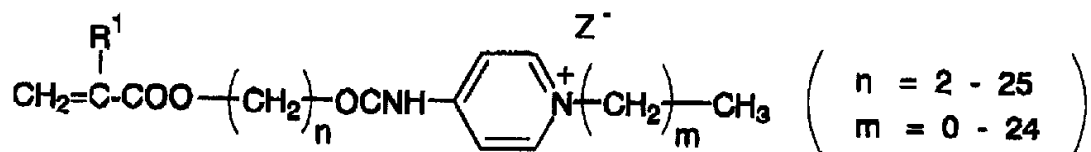
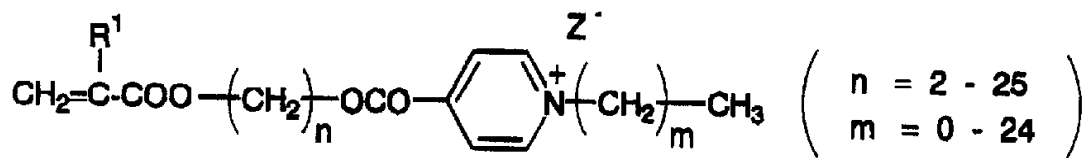
通式(III)化合物的具体实例包括如下:

【化7】



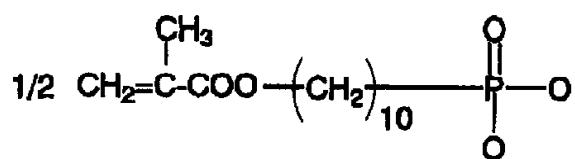
通式(IV)化合物的具体实例包括如下:

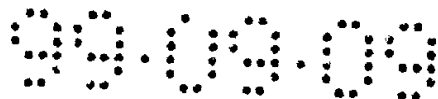
【化8】



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{PO}_4, 1/2 \text{SO}_4, \text{CH}_3-\text{SO}_3, \text{CH}_3\text{COO}$





它们之中优选那些含有带 10 个或更多碳原子亚烷基的抗菌可聚合单体，其具有良好抗菌性能。例如，它们包括甲基丙烯酰氧基十二烷基吡啶^鎓盐，甲基丙烯酰氧基十六烷基吡啶^鎓盐，甲基丙烯酰氧基癸基三乙铵盐，4-十六烷基甲基丙烯酰氧基乙基吡啶^鎓盐，甲基丙烯酰氧基乙基十六烷基双吡啶^鎓盐，甲基丙烯酰氧基十二烷基三甲基磷^鎓盐，甲基丙烯酰氧基十八烷基三乙基磷^鎓盐，4-甲基丙烯酰氧基乙基十二烷基吡啶^鎓盐，二(4-乙基苯甲基)十六烷基甲铵盐，二(甲基丙烯酰氧基乙基)十二烷基甲铵盐，甲基丙烯酰氧基乙基(4-N-十六烷基吡啶基甲基)琥珀酸酯卤化物等。

在这些抗菌可聚合单体中，对与铵、吡啶^鎓和磷^鎓阳离子配对的阴离子没有特别限制。例如它们可包括卤根如 F^- , Cl^- , Br^- , I^- ; 无机酸衍生的阴离子如 PO_4^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_4^-$, $NaPO_3^{2-}$, $Na_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , HSO_4^- , KSO_4^- , NO_3^- 等；有机酸衍生的阴离子如甲磺酸根，乙酸根，丙酸根，苯甲酸根，苯酚，对甲
10 苯磺酸根，马来酸根，草酸根，柠檬酸根等；还有可聚合酸性化合物衍生的阴离子，将在下文详述。它们还进一步包括质子酸衍生的阴离子如 AlF_6^{3-} , $AsFe^-$,
15 BF_4^- , $BiCl_4^{2-}$, $BiCl_3^{2-}$, $SbCl_6^-$, SbF_6^- , PF_6^- , $GaCl_4^-$, InF_4^- , TiF_6^{2-} , ZrF_6^- , $FeCl_4^-$, $SnCl_6^-$ 等。其中，优选卤化物阴离子。与阳离子配对的这些阴离子可单用或者共用。

本文中一个或多个这种抗菌可聚合单体可单用或共用。

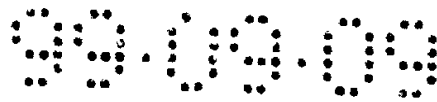
抗菌可聚合单体在抗菌剂底层中的用量一般占底层总重的0.000001—50%
20 (重量)，优选0.001—30% (重量)，更优选0.01—10% (重量)。

本发明中，在抗菌底层中挥发性溶剂应能溶解抗菌可聚合单体。

该溶剂例如包括常压下沸点不高于250℃的挥发性有机溶剂、水，及其混
和物。挥发性有机溶剂包括醇类如甲醇，乙醇，2-乙基丁醇，异丙醇；酮类如
丙酮，甲乙酮，2-丁酮，3-戊酮；醚类如乙醚，正丁基醚，1,4-二噁烷，四氢
25 呋喃；以及乙酸乙酯，甲苯，二甲苯，对异丙基苯甲烷，己烷，辛烷，戊烷，
二氯甲烷，1,2-二氯甲烷，甲基丙烯酸甲酯。

其中，优选常压下沸点不高于100℃的挥发性有机溶剂，如乙醇，丙酮。
这些溶剂中的一种或多种可单独使用或者共用。

在抗菌底层中溶剂的用量基于底层总重计算一般是50—99.999999% (重
30 量)，优选70—99.999% (重量)，更优选90—99.99% (重量)。



某些情况下，要求向本发明中含有上述的抗菌可聚合单体和挥发性溶剂的抗菌底层中加入聚合引发剂，其作用是更牢固地固化抗菌可聚合单体。对聚合引发剂没有特别限制，为本领域任何公知的引发剂。

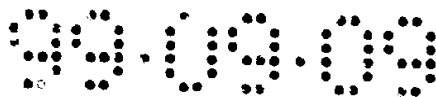
可采用光聚合引发剂，如包括 α -二酮/还原剂，缩酮/还原剂，噻吨酮/还原剂等。 α -二酮的实例包括樟脑醌，二苯乙二酮，2,3-戊二酮等。缩酮的实例包括苄基二甲基缩酮，苄基二乙基缩酮等。噻吨酮的实例包括2-氯噻吨酮，2,4-二乙基噻吨酮等。还原剂的实例包括叔胺如甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯，N,N-双[(甲基)丙烯酰氧乙基]-N-甲胺，4-二甲氨基苯甲酸乙酯，4-二甲氨基苯甲酸丁酯，4-二甲氨基苯甲酸丁氧基乙酯，N-甲基二乙醇胺，4-二甲氨基二苯酮，二甲氨基菲酚(phenanthol)等；醛类如二甲氨基苯甲醛，对苯二甲醛等；带巯基的化合物，如2-巯基苯并 唑，癸硫醇，3-巯丙基三甲氧基硅烷，硫代苯甲酸等。通过紫外线照射进行光聚合，优选苯偶姻烷基醚、苄基二甲基缩酮等。

还优选使用氧化酰基磷化合物，其中例如包括2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯磷氧化物，2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯磷氧化物，2,6-二氯苯甲酰基二苯磷氧化物，2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯磷氧化物，苯甲酰基二(2,6-二甲苯基)磷酸酯，2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯磷氧化物，以及水溶性酰基磷氧化物如在JP-B-3-57916中公开的那些化合物。这些氧化酰基磷化合物或者单独使用或者与还原剂，例如各种胺，醛类，硫醇，亚磺酸盐等等共用。

本文可使用这些光聚合引发剂和还原剂中的一种或多种的混合物。在抗菌底层中光聚合引发剂和还原剂的用量基于抗菌底层总重计算，一般是0.0001—20%（重量），优选0.01—10%（重量），更优选0.1—5%（重量）。

本文还可使用化学聚合引发剂，优选氧化还原聚合引发剂。用于抗菌底层的这种氧化还原聚合引发剂在构成本发明粘合组合物时，该抗菌底层必须分成至少两部分，它们分别被包封或包装，并分别含有引发剂的氧化剂和还原剂两者之一。然而在本发明抗菌粘合组合物的实际应用中，抗菌底层应始终与粘结剂成分的其他构成组分结合。因此在组合物中，引发剂的氧化剂和还原剂可分别与抗菌底层和粘结剂成分混合。

氧化剂可以是有机过氧化物，例如包括二酰基过氧化物，过氧酯，二烷基过氧化物，过氧缩酮，酮过氧化物，羟基过氧化物等。二酰基过氧化物具体包



括过氧化苯甲酰，过氧化2,4-二氯苯甲酰，过氧化间甲苯甲酰等。

过氧酯例如包括：苯甲酸过氧叔丁酯，间苯二甲酸过氧二叔丁酯，2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰过氧)己烷，2-乙基己酸叔丁基过氧酯，叔丁基过氧异丙基碳酸酯等。

5 二烷基过氧化物例如包括：二枯基过氧化物，二叔丁基过氧化物，月桂酰过氧化物等。

过氧缩酮例如包括：1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷，2,2-双(叔丁基过氧)丁烷，1,1-双(叔丁基过氧)环己烷等。

10 酮过氧化物例如包括：甲乙酮过氧化物，环己酮过氧化物，乙酰乙酸甲酯过氧化物等。

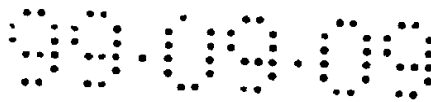
羟基过氧化物例如包括：叔丁基氢过氧化物，枯烯氢过氧化物，对二异丙基苯过氧化物等。可单用或共用一种或多种这种氧化剂。

作为还原剂，优选芳香叔胺，脂族叔胺，以及亚磺酸及其盐。

15 芳香叔胺例如包括N,N-二甲基苯胺，N,N-二甲基对甲苯胺，N,N-二甲基间甲苯胺，N,N-二乙基对甲苯胺，N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺，N,N-二甲基-3,4-二甲基苯胺，N,N-二甲基-4-乙基苯胺，N,N-二甲基-4-异丙基苯胺，N,N-二甲基-4-叔丁基苯胺，N,N-二甲基-3,5-二叔丁基苯胺，N,N-二(2-羟乙基)-对甲苯胺，N,N-二(2-羟乙基)-3,5-二甲基苯胺，N,N-二(2-羟乙基)-3,4-二甲基苯胺，N,N-二(2-羟乙基)-4-乙基苯胺，N,N-二(2-羟乙基)-4-异丙基苯胺，
20 N,N-二(2-羟乙基)-4-叔丁基苯胺，N,N-二(2-羟乙基)-,3,5-二异丙基苯胺，N,N-二(2-羟乙基)-3,5-二叔丁基苯胺，4-二甲氨基苯甲酸乙酯，4-二甲氨基苯甲酸正丁氧基乙酯，4-二甲氨基苯甲酸(2-甲基丙烯酰氧基)乙酯等。

25 脂族叔胺例如包括：三甲胺，三乙胺，N-甲基二乙醇胺，N-乙基二乙醇胺，N-正丁基二乙醇胺，N-月桂基二乙醇胺，三乙醇胺，甲基丙烯酸(2-二甲氨基)乙酯，N-甲基二乙醇胺二甲基丙烯酸盐，N-乙基二乙醇胺二甲基丙烯酸盐，三乙醇胺单甲基丙烯酸盐，三乙醇胺二甲基丙烯酸盐，三乙醇胺三甲基丙烯酸盐等。

30 亚磺酸及其盐例如包括：苯亚磺酸，苯亚磺酸钠，苯亚磺酸钾，苯亚磺酸钙，苯亚磺酸锂，甲苯亚磺酸，甲苯亚磺酸钠，甲苯亚磺酸钾，甲苯亚磺酸钙，甲苯亚磺酸锂，2,4,6-三甲基苯亚磺酸，2,4,6-三甲基苯亚磺酸钠，2,4,



6-三甲基苯亚磺酸钾, 2, 4, 6-三甲基苯亚磺酸钙, 2, 4, 6-三甲基苯亚磺酸锂, 2, 4, 6-三乙基苯亚磺酸, 2, 4, 6-三乙基苯亚磺酸钠, 2, 4, 6-三乙基苯亚磺酸钾, 2, 4, 6-三乙基苯亚磺酸钙, 2, 4, 6-三异丙基苯亚磺酸, 2, 4, 6-三异丙基苯亚磺酸钠, 2, 4, 6-三异丙基苯亚磺酸钾, 2, 4, 6-三异丙基苯亚磺酸钙等。

5 可单用或共用一种或多种这些还原剂。

本发明粘结剂组合物中氧化剂和还原剂用量一般占构成组合物的抗菌底层总重的0.0001—20% (重量), 优选0.01%—10% (重量), 更优选0.1—5% (重量)。

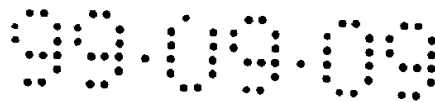
除上述成分外, 本发明抗菌底层可任选地包含无机酸, 如磷酸, 硝酸等; 10 有机酸如马来酸, 柠檬酸等; 以及聚合抑制剂, 抗氧化剂, 紫外吸收剂, 颜料, 染料和其他添加剂。只要不明显干扰底层的抗菌性能, 可在抗菌底层中混合任何其他可聚合单体。如果需要, 该其他可聚合单体在抗菌底层内的用量一般至多占抗菌底层总重的30% (重量), 优选至多 10% (重量)。可将具有防龋能力的氟化合物如氟化钠加入底层中。

15 本发明抗菌底层进一步含有填料。填料可以是无机, 有机或复合填料。无机填料例如包括二氧化硅, 含二氧化硅的无机物如高岭土, 粘土, 云母等; 含二氧化硅的陶瓷和玻璃, 其中另外含有以下成分: Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , La_2O_3 , SrO_2 , CaO , P_2O_5 等。特别优选镧玻璃, 钡玻璃, 锶玻璃, 钠玻璃, 硼硅酸锂玻璃, 锌玻璃, 硼硅酸氟铝玻璃, 硼硅酸玻璃, 生物玻璃等。还优选 20 结晶石英, 羟磷灰石, 铝砂, 二氧化钛, 钇氧化物, 锆砂, 磷酸钙, 硫酸钡, 氢氧化铝等。

有机填料可以是有机树脂, 例如包括聚甲基丙烯酸甲酯, 多功能基甲基丙烯酸酯聚合物, 聚酰胺, 聚苯乙烯, 聚氯乙烯, 氯丁橡胶, 丁腈橡胶, 丁苯橡胶等。

25 本文还可使用无机/有机复合填料, 将无机填料分散在有机树脂内制得, 或用有机树脂涂覆无机填料制得。

如需要, 可用象硅烷偶联剂等的任何公知表面处理剂对填料预先进行表面处理。表面处理的填料对控制抗菌底层的流动性和增强其分散性是有效的。表面处理剂例如包括乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三氯 30 硅烷, 乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷, γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷,



γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(glycidoxypropyltrimethoxysilane), γ -硫丙基三甲氧基硅烷, γ -氨丙基三乙氧基硅烷。

可单用或共用一种或多种的这些填料。如需要, 在抗菌底层中填料的用量基于底层总重计, 一般至多30% (重量), 优选至多10% (重量)。作为填料, 更优选平均粒度至多为0.1 μ m的胶体二氧化硅。

本发明的粘结剂组合物中含有酸基团的可聚合单体含有以下酸基: 例如磷酸基团, 焦磷酸基团, 硫磷酸基团, 羧酸基团, 磺酸基团等, 并且有可聚合不饱和基团的单体, 例如丙烯酰基, 甲基丙烯酰基, 乙烯基, 苯乙烯基等。单体的具体实例如下。

10 本文术语“(甲基)丙烯酰基”意指“甲基丙烯酰基”和“丙烯酰基”两者。

含有磷酸基团的可聚合单体例如包括: 磷酸二氢2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯, 磷酸二氢4-(甲基)丙烯酰氧基丁酯, 磷酸二氢6-(甲基)丙烯酰氧基己酯, 磷酸二氢8-(甲基)丙烯酰氧基辛酯, 磷酸二氢9-(甲基)丙烯酰氧基壬酯, 磷酸二氢10-(甲基)丙烯酰氧基癸酯, 磷酸二氢11-(甲基)丙烯酰氧基十一烷基酯, 磷酸二氢20-(甲基)丙烯酰氧基二十烷基酯, 磷酸二氢1, 3-二(甲基)丙烯酰氧基丙-2-酯, 磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基苯酯, 磷酸2-(甲基)丙烯酰氧乙基-2'-溴乙酯, 磷酸(甲基)丙烯酰氧乙基苯酯, 及其酰基氯。

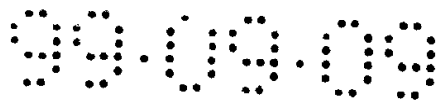
含有焦磷酸基团的可聚合单体例如包括, 焦磷酸二(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)酯, 焦磷酸二(2-(甲基)丙烯酰氧丁基)酯, 焦磷酸二(2-(甲基)丙烯酰氧己基)酯, 焦磷酸二(2-(甲基)丙烯酰氧癸基)酯, 及其酰基氯。

含有硫磷酸基团的可聚合单体例如包括, 二硫磷酸二氢2-(甲基)丙烯酰氧乙基酯, 二硫磷酸二氢10-(甲基)丙烯酰氧癸基酯, 及其酰基氯。

含有羧酸基团的可聚合单体例如包括马来酸, 马来酐, 4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧羰基邻苯二甲酸, 4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧羰基邻苯二甲酸酐, 5-(甲基)丙烯酰氨基戊基羧酸, 11-(甲基)丙烯酰氧基-1, 1-十一烷基二羧酸, 及其酰基氯。

含有磺酸基的可聚合单体可以是有磺酸基团的化合物, 例如2-(甲基)丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸, 苯乙烯磺酸, (甲基)丙烯酸2-磺乙酯等。

30 本文可单用或共用一种或多种这种含有酸基团的可聚合单体。



将在粘结剂成分中的有酸基团的可聚合单体的用量一般占粘结剂组合物总重的0.1—80%（重量），优选1—60%（重量）。

还可在本发明粘结剂组合物中存在的其他可聚合单体例如包括 α -氰基丙烯酸，（甲基）丙烯酸， α -卤代丙烯酸，巴豆酸，肉桂酸，山梨酸，马来酸，衣康酸等的酯；以及（甲基）丙烯酰胺，（甲基）丙烯酰胺衍生物，乙烯基酯，乙烯基醚，单-N-乙烯基衍生物，苯乙烯衍生物等。其中优选（甲基）丙烯酸酯。对该可聚合单体实例的叙述如下。

本文术语“单功能基单体”意指有一个烯属双键的单体。

(i) 单功能基单体：

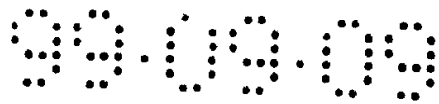
10 它们包括例如：（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸异丁酯，（甲基）丙烯酸苯甲酯，（甲基）丙烯酸月桂酯，（甲基）丙烯酸2-（N，N-二甲氨基）乙酯，（甲基）丙烯酸2,3-二溴丙基酯，3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷，（甲基）丙烯酸2-羟乙酯，（甲基）丙烯酸6-羟己基酯，（甲基）丙烯酸10-羟癸基酯，单（甲基）丙烯酸丙二醇酯，单（甲基）丙烯酸甘油酯，单（甲基）丙烯酸赤藓醇酯，N-羟甲基（甲基）丙烯酰胺，N-羟基乙基（甲基）丙烯酰胺，N，N-二羟基乙基（甲基）丙烯酰胺，（甲基）丙烯酰氧基十二烷基吡啶~~鎓~~溴化物，（甲基）丙烯酰氧基十二烷基吡啶~~鎓~~氯化物，（甲基）丙烯酰氧基十六烷基吡啶~~鎓~~溴化物，（甲基）丙烯酰氧基十六烷基吡啶~~鎓~~氯化物。

(ii) 双功能基单体：

20 它们包括例如：二（甲基）丙烯酸乙二醇酯，二（甲基）丙烯酸三乙二醇酯，二（甲基）丙烯酸聚乙二醇酯，二（甲基）丙烯酸丙二醇酯，二（甲基）丙烯酸新戊二醇酯，二（甲基）丙烯酸1,6-己二醇酯，二（甲基）丙烯酸1,10-癸二醇酯，（甲基）丙烯酸双酚A二缩水甘油酯，2,2-双[4-（甲基）丙烯酰氧基乙氧基苯基]丙烷，2,2-双[4-（甲基）丙烯酰氧基多乙氧基苯基]丙烷，2,2-双[4-[3-（甲基）丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基]苯基]丙烷，1,2-双[3-（甲基）丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基]乙烷，二（甲基）丙烯酸季戊四醇酯，1,2-双（3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基）乙烷，二甲基丙烯酸[2,2,4-三甲基六亚甲基双（2-氨基酰氧基乙基）]酯。

(iii) 三功能基或更多功能基单体：

30 它们包括例如：三（甲基）丙烯酸三羟甲基丙烷酯，三（甲基）丙烯酸三羟



甲基乙烷酯，三(甲基)丙烯酸四羟甲基甲烷酯，四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯，四(甲基)丙烯酸N,N'-(2,2,4-三甲基六亚甲基)双[2-(氨基羧基)丙-1,3-二醇]酯，1,7-二丙烯酰氧基-2,2,6,6-四丙烯酰氧基甲基-4-羟基庚烷。

可单用或共用一种或多种这些可聚合单体。

- 5 在粘结剂组合物中该可聚合单体的用量一般占粘结剂成分总重的5—95% (重量)，优选30—90% (重量)，更优选40—80% (重量)。

在本发明粘结剂组合物中，聚合引发剂对粘结剂成分和抗菌底层两者的固化是不可缺少的，但对它没有特别的限制。本领域公知的任何聚合引发剂皆可用于本发明，并无限制。聚合引发剂可以是任何光聚合引发剂和/或化学聚
10 合引发剂。

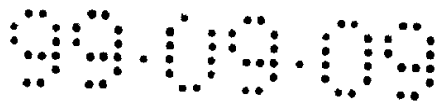
可用于粘结剂成分中的光聚合引发剂是上述用于抗菌底层的那些。前述抗菌底层中的那些同样可用在粘结剂成分中。粘结剂成分中特别优选采用 α -二酮/酰基磷氧化物/还原剂结合体。

- 可单用或共用一种或多种的光聚合引发剂和还原剂。在粘结剂组合物中
15 光聚合引发剂和还原剂的用量一般占粘结剂组合物总重的0.01—20% (重量)，优选0.1—5% (重量)。

本发明粘结剂组合物实际应用于牙科时，粘结剂组合物会暴露于环境光照射下，组合物必须避免短时间在环境光下增稠，凝胶化或固化。为此，要求酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物的总量应限制在1—6% (重量)。更优
20 选的是，在粘结剂组合物中，酰基磷氧化物化合物对 α -二酮化合物的比例基于一重量份的前者计，限制在0.01—0.5重量份之间。在这个限定比例中，粘结剂组合物甚至在环境光下都是稳定的，并且其光固化能力高。

本文也可使用化学聚合引发剂，优选氧化还原聚合引发剂。在这种氧化还原聚合引发剂用于粘结剂组合物时，粘结剂组合物必须分装成至少两部分，
25 它们分别被包封或包装，并分别含有引发剂的氧化剂和还原剂两者之一。但是，当粘结剂组合物与上述抗菌底层混合构成本发明抗菌粘合组合物时，引发剂的任何一种氧化剂和还原剂可加入抗菌底层中，或者加入粘结剂组合物中。在这种情况下，粘结剂组合物应是独立包装形式。

- 用于粘结剂组合物的氧化剂和还原剂指的是上述用于抗菌底层的那些。
30 可用于抗菌底层的同样可用于粘结剂组合物中。



可单用或共用一种或多种氧化剂和还原剂。粘结剂成分中氧化剂和还原剂的用量一般占粘结剂组合物总重的0.01—20%（重量），优选0.1—10%（重量）。

5 本发明粘结剂组合物可任选含有填料，它们可改良组合物的操作能力，涂敷能力和机械强度。填料实例指的是上述用于抗菌底层的无机填料，有机填料，无机/有机复合填料。可用于抗菌底层中的同样能用于在粘结剂组合物中。

可单用或共用一种或多种这种填料。如需要，粘结剂组合物中填料用量一般至多占粘结剂组合物总重的70%（重量），优选至多50%（重量）。当粘结剂组合物中含有有机溶剂或水时，填料用量优选为至多30%（重量）。作为填
10 料，特别优选平均粒度最多为0.1 μm 的胶态二氧化硅。

本发明粘结剂组合物除上述成分外，可任选地含有聚合抑制剂，抗氧化剂，紫外吸收剂，颜料，染料和其他添加剂。粘结剂组合物中可加入具有抗龋能力的含氟化合物，如氟化钠。

15 本发明粘结剂组合物优选分成多个部分，例如粘结剂底层和粘合剂的组合，或粘结剂底层和树脂粘固粉的组合。优选这种组合形式的粘结剂组合物，因其能增大对牙齿的粘合强度。更优选粘结剂组合物中被分成的各部分选择性地含有以下具体成分。

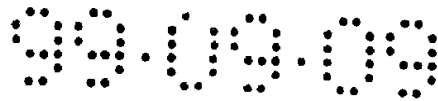
A) 粘结剂底层:

20 粘结剂底层优选包括一种上述的含有酸基团的可聚合单体(用量为5—50%（重量）)，在水中于25 $^{\circ}\text{C}$ 溶解度至少5%的亲水性可聚合单体(用量为20—95%（重量）)，和水(用量为5—70%（重量）)。含有这些组分的粘结剂底层具有改进的牙齿渗透性和改进的牙齿粘附性。更优选粘结剂组合物还含有聚合引发剂(用量为0.1—5%（重量）)。

25 粘结剂底层中各成分的具体实例参见上述具体描述的那些成分。具体来说，作为亲水性可聚合单体，优选甲基丙烯酸2-羟乙酯，甲基丙烯酸3-羟丙酯，二甲基丙烯酸聚乙二醇酯(其中氧化乙烯基的数目至少是9)。

B) 粘合剂:

30 粘合剂包括可聚合单体和聚合引发剂，其将进一步增强抗菌底层及上述粘结剂底层的固化(这些底层在粘合剂之前用于牙齿)，从而增进了本发明的粘结剂组合物对牙齿的粘合强度。更优选该粘合剂中含有上述的带有酸基的可聚



合单体(用量为1—30% (重量)), 和/或填料(用量为1—30% (重量))。粘合剂中的聚合引发剂优选光聚合引发剂。

本发明的粘结剂组合物中, 其中的粘结剂组合物分成粘结剂底层和粘合剂两部分, 粘合剂中的光聚合引发剂优选酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物混合物。在优选的情况下, 粘结剂底层和粘合剂可在短时间牢固地固化, 从而得到具有增强粘合强度、特别是具有增进的粘合耐久度的固化产品。

酰基磷氧化物化合物例如包括: 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基磷氧化物, 2, 6-二乙基苯甲酰基二苯基磷氧化物, 2, 6-二甲氧基苯甲酰基二苯基磷氧化物, 2, 6-二氯苯甲酰基二苯基磷氧化物, 2, 3, 5, 6-四甲基苯甲酰基二苯基磷氧化物, 磷酸苯甲酰基二(2, 6-二甲基苯基)酯, 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基磷氧化物, 以及在JP-B-3-57916中公开的水溶性酰基磷氧化物。

α -二酮化合物例如包括樟脑醌, 联苯酰, 2, 3-戊二酮。

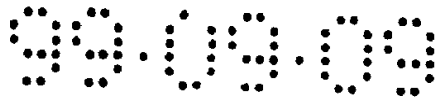
粘合剂中酰基磷氧化物的用量一般占粘合剂总重的0.5—10% (重量), 优选1—7% (重量), 更优选2—5% (重量)。而粘合剂中 α -二酮化合物的用量一般占粘合剂总重的0.01—5% (重量), 优选0.05—3% (重量), 更优选0.1—1.5% (重量)。

酰基磷氧化物和 α -二酮化合物一般与还原剂混合, 还原剂例如有: 胺类, 醛类, 硫醇类或亚磺酸盐, 其促进光聚合反应的能力得到增强。还原剂的具体或优选实例见上文。粘合剂中还原剂的用量一般占粘合剂总重的0.5—10% (重量), 优选0.1—5% (重量)。

本发明的粘合剂实际应用于牙科时, 粘合剂会暴露在环境光的照射下, 粘合剂必须避免在短时间内因环境光而增稠, 凝胶化或固化。为此, 要求粘合剂中酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物的总量应限制在1—6% (重量)。更优选的是, 在粘合剂中, 酰基磷氧化物化合物对 α -二酮化合物的比例基于一重量份的前者来说, 限制在0.01—0.5重量份之间。在这个限定比例中, 粘合剂组合物甚至在环境光下都是稳定的, 并且其光固化能力高。

如果需要, 粘合剂除酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物之外还可含有任何其他光聚合引发剂和/或化学聚合引发剂。光聚合引发剂和化学聚合引发剂的例子指上文所述的。

30 c) 树脂粘固粉



树脂粘固粉包含可聚合单体、聚合引发剂和填充剂，这样可进一步增强抗菌底层和粘结底层的固化，由此增加本发明粘合组合物对牙齿的粘合强度，也增加树脂粘固粉本身的抗腐蚀性。更优选地，树脂粘固粉含有如上文所述的具有酸基团的可聚合单体（其量为 1%重量比到 20%），因为这样的单体对于增强
5 本发明组合物的粘合强度是更加有效的。树脂粘固粉中填充剂的量优选为从 40%重量比到 80%。作为填充剂，优选的是 X 射线不透光的如钨玻璃。

以下列方式使用本发明粘合组合物：首先将组合物中的抗菌底层涂于牙齿表面，然后在其上涂上粘合组合物，并将其一起固化。使用本发明组合物的具体方式如下，但不受此限制。

10 (1) 用复合树脂直接进行修复：

将本发明抗菌底层涂于牙齿中形成的空洞上。然后，其可原样保留或用牙科空气注射器进行强迫干燥以除去挥发性溶剂。接着，将本发明粘合组合物涂在其上，其可原样保留一会儿，或者如果需要，用牙科空气注射器吹被覆区域。这样，被覆区域的组分固化。粘合组合物由粘结底层和粘合剂两个分开的部分
15 组成时，首先将粘结底层涂于打算涂敷的区域，然后如此保留预定时间，此后进行吹气。接着，粘合剂被涂于该区域，令这些组分固化。固化可通过任何需要的光聚合、化学聚合或光聚合和化学聚合（下文称作光/化学聚合）的双重固化方式来实现。优选的是使用辐照器的光聚合，或者双重固化聚合，这是因为易于操作。

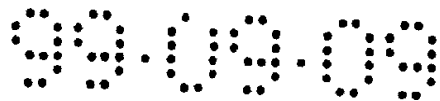
20 粘合组合物固化后，将牙科修复的复合树脂或混合涂料接合到固化的区域并且固化。经过处理，完成牙齿修复。

(2) 用修复材料间接进行修复：

首先将本发明抗菌底层涂于牙齿中形成的空洞上。然后，其可原样保留或用牙科空气注射器进行强迫干燥以除去挥发性溶剂。

25 接着，将本发明粘合组合物涂于修复材料如金属合金、陶瓷、固化的复合树脂等上，然后压在预先用抗菌底层处理的牙齿表面并且固化。经过处理，完成牙齿修复。在这种情况下，可将粘合组合物涂于被覆抗菌底层的牙齿表面。

30 粘合组合物由粘结底层和树脂粘固粉两个分开的部分组成时，首先将粘结底层涂于预先用抗菌底层处理的牙齿表面，然后如此保留预定时间，此后进行吹气。接着，将修复材料和树脂粘固粉一同涂于被处理牙齿的表面，固化并与



牙齿粘合。固化可通过任何需要的光聚合、化学聚合或光/化学聚合的双重固化方式来实现。然而，在这种情况下，为进行光聚合而来自辐照器的光常常会被修复材料阻挡。所以，为了在这种情况下固化粘合组合物（以及树脂粘固粉），优选的是化学聚合或双重固化聚合。

5 另外，本发明牙科使用的粘合组合物也可以与任何其他玻璃离子交联聚合物粘固粉、磷酸锌粘固粉、聚羧酸酯粘固粉、硅酸盐粘固粉、氧化锌丁香酚粘固粉的粘合组分混合；并且也可以与可热固化的树脂、可自身固化的树脂、根管填充剂、暂时密封剂混合。

具体来说，为了修复口腔中已经破碎的修复材料，不仅可将本发明粘合组
10 合物涂于用该材料修复的牙齿上而且涂于金属、陶瓷或固化的复合树脂的修复材料上。另外，使用时，本发明粘合组合物可与任何商购的酸浸蚀剂或牙齿表面清洁剂如次氯酸盐等混合。

参照下列实施例更详细地描述本发明，然而，这些实施例对本发明的范围不构成任何限制。下面是上文和下列实施例中使用的缩写的意思。

15 缩写：

抗菌可聚合单体：

MDPB：异丁烯酰基氧基十二烷基吡啶鎓溴化物

MHPC：异丁烯酰基氧基十六烷基吡啶鎓氯化物

HMPC：4-十六烷基异丁烯酰基氧基乙基吡啶鎓氯化物

20 MHBP：异丁烯酰基氧基乙基十六烷基二吡啶鎓二氯化物

DMPC：异丁烯酰基氧基十二烷基三甲基磷鎓氯化物

OEPA：异丁烯酰基氧基十八烷基三乙基磷鎓乙酸盐

MEDP：4-异丁烯酰基氧基乙基十二烷基吡啶鎓氯化物

VHMS：二(4-乙烯基苯甲基)十六烷基甲基甲基硫酸铵

25 DDMC：二(异丁烯酰基氧基乙基)十二烷基甲基氯化铵

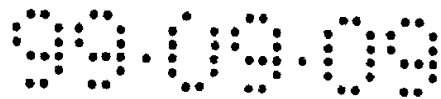
BMPS：异丁烯酰基氧基乙基(4-N-十六烷基吡啶基甲基)琥珀酸酯溴化物

光聚合引发剂：

TMDPO：2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基磷氧化物

DCDPO：2, 6-二氯苯甲酰基二苯基氧化磷

30 DEDPO：2, 6-二乙基苯甲酰基二苯基氧化磷



CQ: 樟脑醌

还原剂, 氧化剂:

BSS: 苯亚磺酸钠

TPBSS: 2, 4, 6-异丙基苯亚磺酸钠

5 DMAB: 4-二甲基氨基二苯酮

DEPT: N, N-二(2-羟基乙基)-对甲苯胺

EDMABA: 4-二甲基氨基苯甲酸乙酯

BPO: 过氧化苯甲酰

具有酸基团的可聚合单体:

10 MDP: 10-异丁烯酰基氧基癸基二氢磷酸酯

MUP: 11-异丁烯酰基氧基十一烷基二氢磷酸酯

可聚合聚合物:

双-GMA: 双酚 A 二甲基丙烯酸二缩水甘油酯

HEMA: 甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯

15 HD: 二甲基丙烯酸 1, 6-己二醇酯

DD: 二甲基丙烯酸 1, 10-十二烷二醇酯

UDMA: [2, 2, 4-三甲基六亚甲基二(2-氨基甲酰氧基乙基)]二甲基丙烯酸酯

TH: N, N'-(2, 2, 4-三甲基六亚甲基)二[2-(氨基羧基)丙-1, 3-二醇]四甲丙
烯酸酯

20 聚合引发剂:

BHT: 叔丁基羟基甲苯

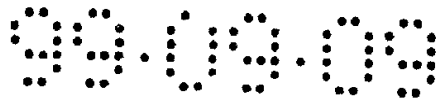
实施例 1:

乙醇、蒸馏水和 MDPB 按表 1 所述的重量比混合以制备抗菌底层。MDP、蒸
馏水、HEMA、HD、CQ 和 DMAB 按表 1 所述的重量比混合以制备粘结组合物。

25 按照下文所述粘合强度的试验方法试验抗菌底层和粘结组合物的粘合强
度。所得数据显示在表 1 中。另外, 根据下文所述抗菌试验方法来试验抗菌特
性。获得的数据显示在表 1 中。

粘合强度试验法:

30 使用 1000 号硅碳化物磨料纸 (购自 Nippon Abrasive Paper) 在湿润状态
下磨光牛的前牙来使其表面光滑, 然后将其釉质或牙质暴露出来, 并使用牙科

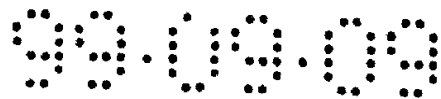


空气注射器吹去其表面存在的水。将具有直径为 3mm 孔的胶带(厚度: 约 150 微米)插在暴露的釉质或牙质表面。首先将本发明被试验的抗菌底层用刷子涂于形成孔的区域, 并使用牙科空气注射器干燥挥发性溶剂。接着, 也用刷子将本发明被试验的粘合组合物涂在其上, 然后如此保留 60 秒钟, 并采用牙科空气注射器吹气来形成厚度约为 100 微米的膜。此后, 将其暴露于光下 30 秒钟而固化, 为此, 使用牙科光发射器, Litel II(来自 Gunma Ushio Electric)。接着, 将商购的可光聚合牙科复合树脂 (Clearfill AP-X, 来自 Kuraray) 涂在其上, 包被 Eval®膜 (来自 Kuraray, 乙烯/乙烯基醇共聚物膜), 并挤压其上的玻璃玻片。这时, 光照 40 秒钟并固化, 为此, 使用上文所述的相同的光发射器。将直径 7mm 的不锈钢杆与涂有商购的牙科树脂粘固粉(Panavia 21 (来自 Kuraray))的固化表面结合, 如此保留 30 分钟。以这种方式总共制备 8 个试验片, 并且全部放入 37°C 的水中。浸泡 24 小时后, 取出并试验其粘合强度, 为此, 使用通用的试验器 (来自 Instron)。在 2mm/分钟的十字头转速下, 测量各个试验片的拉伸粘合强度。所有试验片的数据进行平均。

15 抗菌试验方法 1 (评价非固化片的抗菌特性):

使用 1000 号硅碳化物磨料纸 (购自 Nippon Abrasive Paper) 在湿润状态下磨光牛的前牙来使其牙质暴露出来, 并使用金刚石锯将其切割成厚度为 1mm 的片。40%的磷酸水溶液被涂在各个片的两面, 如此放置 60 秒钟。然后, 用流动水洗涤所有的片, 此后放置在水中备用。露置各片的牙质表面并使用牙科空气注射器吹去其上存在的水。另一方面, 用不含病菌的生理盐水稀释预先在液体心脑灌注液(BHI)介质 (来自 Nippon Pharmaceutical) 中保温 24 小时的变异链球菌 IF013955 细胞来制备细胞浓度为 1×10^6 (CFU/ml) 的细胞稀释液, 并且将 100 μ l 的该细胞稀释液接种在 BHI 琼脂介质上, 用康拉迪棒进行均匀扩散。

25 将具有直径为 5mm 孔的胶带插在预先制备的牙质片的表面, 并将具有该带的牙质片放置在如上制备的琼脂介质中央, 通过进行轻微挤压进行不透气粘合。用刷子将本发明被试验的抗菌底层涂于牙片的有孔区域, 然后立即使用牙科空气注射器挥去挥发性溶剂。接着, 也用刷子将本发明被试验粘合组合物涂在其上, 如此暴露 60 秒钟。这时, 抗菌底层和粘合组合物渗透进入牙质片组织。取出牙质片, 并将 BHI-琼脂介质在 37°C 温度下保温 48 小时。观察介质中细胞的生长情况, 并根据下列标准评价试验样品的抗菌特性:



++) 像其他区域一样，细胞甚至在放置试验片的区域也生长。

+) 与其他区域相比，在放置试验片区域的细胞生长被抑制。

-) 在放置试验片区域未发现细胞生长。

抗菌试验方法 2 (评价固化片的抗菌特性)

5 将具有内径为 9mm 孔的胶带插在 Eval®膜 (来自 Kuraray) 上，并且将该膜与放置在其上的金属环状物 (内径: 15mm, 外径: 40mm, 厚度: 0.5mm) 水平固定。将 10 μ l 本发明被试验抗菌底层滴注在金属环状物的孔中，并立即用牙科空气注射器吹去挥发性溶剂。接着，将 10 μ l 本发明被试验粘合组合物滴注在其中，并通过牙科光发射器 Litel II 照射 30 秒钟来固化。接着，将商购的
10 可光聚合牙科复合树脂 (Clearfill AP-X, 来自 Kuraray) 涂在其上，包被 Eval®膜 (来自 Kuraray)，并挤压其上的玻璃玻片。这时，光照 40 秒钟并固化，为此，使用上文所述的相同的光发射器。固化片从金属环状物中取出，并且用水超声洗涤 1 小时。

用不含病菌的生理盐水稀释预先在液体心脑灌注液 (BHI) 介质 (来自 Nippon
15 Pharmaceutical) 中保温 24 小时的变异链球菌 (*Streptococcus mutans*) IF013955 细胞来制备细胞浓度为 1×10^6 (CFU/ml) 的细胞稀释液，并且将 100 μ l 的该细胞稀释液接种在固化片上。如此保留 15 分钟后，将固化的片放置在 BHI-琼脂介质上，其细胞稀释液包被的表面面对介质，并从中回收细胞。另外，将固化片放在琼脂介质的其他位置并进行挤压，所有细胞都从中回收下来。由此
20 制备回收的细胞样品。另一方面，将 100 μ l 预先制备的细胞稀释液直接接种在 BHI-琼脂介质上来制备对照细胞样品。两个样品在 37 $^{\circ}$ C 下首先无氧保温 24 小时，然后有氧保温 24 小时，记录各样品中形成的集落数。根据下列方程式计算固化片上细胞死亡的百分数：

$$\text{细胞死亡百分数} = (\text{对照组集落数} - \text{回收样品集落数}) / \text{对照组集落数} \times 100\%$$

25 实施例 2-7

如表 1 所述，使用与实施例 1 相同的方法来制备各种抗菌底层，只是不使用 MDPB 而用 HMPC、MHBP、OEPA、VHMS、DDMC 或 BMPS 代替 MDPB。制备与实施例 1 相同的粘合组合物。按照实施例 1 中所述的粘合强度试验方法，试验这些抗菌底层和粘合组合物的粘合强度。表 1 中显示所获得的数据。另外，也按照
30 实施例 1 所述的抗菌试验方法来试验抗菌特性。数据显示在表 1 中。

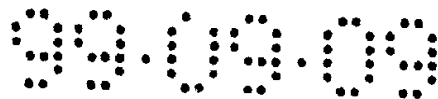
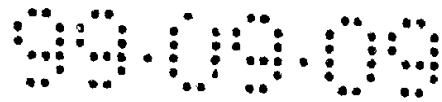


表 1

抗菌粘合组合物		配方(Wt. pts)						
		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
抗菌 底层	乙醇	80	80	80	80	80	80	80
	蒸馏水	20	20	20	20	20	20	20
	MDPB	1	-	-	-	-	-	-
	HMPC	-	1	-	-	-	-	-
	MHBP	-	-	1	-	-	-	-
	OEPA	-	-	-	1	-	-	-
	VHMS	-	-	-	-	1	-	-
	DDMC	-	-	-	-	-	1	-
	EMPS	-	-	-	-	-	-	1
粘结 组合物	MDP	50	50	50	50	50	50	50
	蒸馏水	1	1	1	1	1	1	1
	HEMA	40	40	40	40	40	40	40
	HD	10	10	10	10	10	10	10
	CQ	2	2	2	2	2	2	2
	DMAB	2	2	2	2	2	2	2
拉伸粘合强度: 37°C温度下 24 小时后(单位: MPa)								
牙釉质	15.6	15.1	15.3	15.5	15.5	15.6	15.2	
牙质	13.2	13.4	13.3	13.7	13.1	13.3	13.2	
抗菌试验 1(非固化片下的细胞生长)	-	-	-	-	-	-	-	
抗菌试验 2(固化片上细胞死亡百分数(%))	100	100	100	100	100	100	100	

5 对比实施例 1:



如表 2 所示，按实施例 1 所述方法制备抗菌底层，只是不使用本文的 MDPB。制备与实施例 1 相同的粘结组合物。

按照实施例 1 所述的粘合强度试验方法来试验抗菌底层和粘结组合物的粘合强度。所得数据显示在表 2 中。另外，也按照实施例所述的抗菌试验方法来
5 试验其抗菌特性。所得数据显示在表 2 中。

对比实施例 2:

如表 2 所示，制备与实施例相同的粘结组合物。单独使用本文的粘结组合物，按照实施例 1 所述的粘合强度试验方法来试验粘合强度。所得数据显示在表 2 中。另外，单独使用粘合组合物，按照实施例 1 所述的抗菌试验方法来试
10 验其抗菌特性，所得数据显示在表 2 中。

对比实施例 3-9:

如表 2 所示，通过将 MDPB、HMPC、MHBP、OEPA、VHMS、DDMC 或 BMPS 的抗菌可聚合单体加到实施例 1 的粘结组合物来制备各种粘合组合物。按照实施例 1 所述的粘合强度试验方法来试验这些粘合组合物的粘合强度。所得数据显示
15 在表 2 中。另外，也按照实施例 1 所述的抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表 2 中。

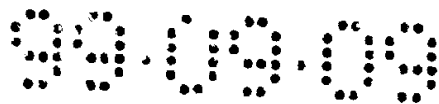
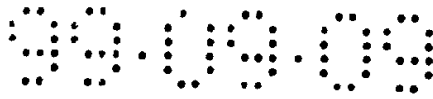


表 2

抗菌 粘合组合物		配方(Wt. pts)								
		对比实 施例 1	对比实 施例 2	对比实施 例 3	对比实 施例 4	对比实施 例 5	对比实 施例 6	对比实施 例 7	对比实施 例 8	对比实施 例 9
抗菌	乙醇	80	-	-	-	-	-	-	-	-
底层	蒸馏水	20	-	-	-	-	-	-	-	-
粘结 组合物	MDP	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	蒸馏水	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	HEMA	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	HD	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	CQ	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	DMAB	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	MDPB	-	-	5	-	-	-	-	-	-
	HMPC	-	-	-	5	-	-	-	-	-
	MHBP	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	OEPA	-	-	-	-	-	5	-	-	-
	VHMS	-	-	-	-	-	-	5	-	-
	DDMC	-	-	-	-	-	-	-	5	-
	EMPS	-	-	-	-	-	-	-	-	5
拉伸粘合强度：在 37°C 温度下 24 小时后(单位：MPa)										
牙釉质		15.5	15.4	15.1	15.7	15.2	15.0	15.5	15.7	15.3
牙质		13.1	13.2	13.0	12.7	13.1	13.3	13.2	13.4	13.1
抗菌试验 1(非固 化片下的细胞生 长)		++	++	+	+	+	+	+	+	+
抗菌试验 2(固化 片上细胞死亡百 分数(%))		0	0	58	60	59	66	68	61	64

如表 1 所示，实施例 1-7 的粘结组合物（它们由含有抗菌可聚合单体和挥



发性溶剂的抗菌底层和粘合组合物组成)都具有高的粘合强度,对牙釉质约为15MPa,对牙质约为13MPa。另外,在抗菌试验1中,它们完全杀死其非固化片下的细胞。试验1的数据支持非固化粘合组合物具有强的抗菌特性。在抗菌试验2中,粘合在这些粘结组合物的固化片上的细胞也全部被杀死。试验2的数据支持固化粘合组合物具有强的抗菌特性。

然而,如表2所示,对比实施例1和2组合物(这些不含有抗菌可聚合单体)的非固化和固化片没有抗菌特性,尽管其粘合强度是好的。

另一方面,对比实施例3-9组合物(它们含有抗菌可聚合单体)的非固化和固化片的抗菌特性不足以杀死该片周围的细胞,尽管该组合物的粘合强度是高的,类似于实施例1-7的组合物。

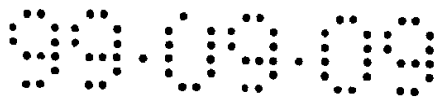
实施例8:

将MDPB、乙醇、蒸馏水、TMDPO和BSS按表3所示的重量比混合来制备抗菌底层。将MDP、HEMA、蒸馏水和TMDPO按表3所示的重量比混合来制备粘结底层。另外,由UDMA、HEMA、MDP、TMDPO、CQ、DMAB和由硅烷制备的石英粉制备粘合剂。按照下文所述的粘合强度试验方法,试验其对牙齿的拉伸粘合强度。所得数据显示在表3中。另外,按照下文所述的抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表3。

粘合强度试验方法:

按上文实施例1所述的试验方法,磨光牛的前牙来使其釉质或牙质暴露出来,并使用牙科空气注射器吹去其表面存在的水。具有直径为3mm孔的胶带(厚度:约150微米)插在暴露的釉质或牙质表面。首先将本发明被试验的抗菌底层用刷子涂于形成孔的区域,并使用牙科空气注射器干燥挥发性溶剂。接着,也用刷子将本发明被试验的粘结底层涂在其上,然后如此保留30秒钟,并用牙科空气注射器吹气来吹去过量的部分。接着,再将被试验的粘合剂用刷子涂于其上,并再用牙科空气注射器吹气以形成厚度约为100微米的膜。此后,将其暴露于光下10秒钟而固化,为此,使用牙科光发射器, Litel II。接着,像实施例1那样,将可光聚合牙科复合树脂(Clearfill AP-X,来自Kuraray)涂在其上并固化。然后全部放入37℃的水中。以这种方式总共制备8个试验片。浸泡24小时后,取出并试验其粘合强度。所有试验片的数据进行平均。

抗菌试验方法1(评价非固化片的抗菌特性):



按照实施例 1 所述方法制备牛牙片。也按照实施例 1 所述方法，用不含病菌的生理盐水稀释预先在液体心脑灌注液 (BHI) 介质（来自 Nippon Pharmaceutical）中保温 24 小时的变异链球菌（Streptococcus mutans）IF013955 细胞来制备细胞浓度为 1×10^6 (CFU/ml) 的细胞稀释液，并且将 100 μ l 的该细胞稀释液接种在 BHI 琼脂介质上，用康拉迪棒进行均匀扩散。

将具有直径为 5mm 孔的胶带插在预先制备的牙质片的表面，并将具有该带的牙质片放置在如上制备的琼脂介质中央，通过轻轻进行挤压进行不透气粘合。用刷子将本发明被试验的抗菌底层涂于牙片的有孔区域，然后立即使用牙科空气注射器挥去挥发性溶剂。接着，也用刷子将本发明被试验粘结底层涂在其上，如此露置 30 秒钟。此后，将被试验的粘合剂涂上，如此保留 30 秒钟。这时，抗菌底层、粘结底层和粘合剂渗透进入牙质片组织。取出牙质片，并将 BHI-琼脂介质在 37 $^{\circ}$ C 温度下保温 48 小时。观察介质中细胞的生长情况，并根据实施例 1 的标准评价试验样品的抗菌特性。

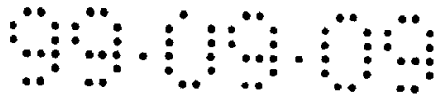
抗菌试验方法 2（评价固化片的抗菌特性）

按照实施例 1 所述方法，将具有内径为 9mm 孔的胶带插在 Eval 膜上，并且将该膜与放置在其上的金属环状物水平固定。将 10 μ l 本发明被试验抗菌底层滴注在金属环状物的孔中，并立即用牙科空气注射器吹去挥发性溶剂。接着，将 10 μ l 本发明被试验粘结底层滴注在其中，并使用牙科空气注射器吹气。然后，用刷子涂上本发明被试验粘合剂以形成厚度约为 100 μ m 的膜。光照射 10 秒钟来固化，为此使用牙科光发生器 Litel II。接着，将商购的可光聚合牙科复合树脂（Clearfill AP-X，来自 Kuraray）涂在其上，包被 Eval 膜，并挤压其上的玻璃玻片。这时，光照 40 秒钟并固化，为此，使用上文所述的相同的光发射器。固化片从金属环状物中取出，并且用水超声洗涤 1 小时。按照实施例 1 所述的方法获得本文制备的片上的细胞死亡百分数。

25 实施例 9:

DMPC、乙醇、蒸馏水、TMDPO 和 BSS 按表 3 所示的重量比来制备抗菌底层。另一方面，制备与实施例 8 相同的粘结底层和粘合剂。按照实施例 8 所述的粘合强度试验方法来试验其粘合强度。所得数据显示在表 3 中。另外，也按照实施例 8 所述的抗菌试验方法试验其抗菌特性。数据显示在表 3 中。

30 对比实施例 10:



制备与实施例 8 相同的粘结底层和粘合剂。按照实施例 8 所述的粘合强度试验方法来试验其粘合强度。所得数据显示在表 3 中。另外，也按照实施例 8 所述的抗菌试验方法试验其抗菌特性。数据显示在表 3 中。

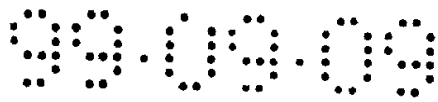
对比实施例 11 和 12:

- 5 如表 3 所示，通过将任意的 MDPB 或 DMPC 加到实施例 8 的粘结底层中来制备粘结底层。另一方面，制备与实施例 8 相同的粘合剂。每一粘结底层与粘合剂组合并按照实施例 8 所述的粘合强度试验方法来试验粘合强度。所得数据显示在表 3 中。另外，也按照实施例 8 所述的抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表 3 中。

表 3

抗菌粘合组合物		配方(wt. pts)					
		实施例 8	实施例 9	对比实施例 10	对比实施例 11	对比实施例 12	
抗菌底层	MDPB	1	-				
	DMPC	-	1				
	乙醇	70	70	-	-	-	
	蒸馏水	30	30				
	TMDPO	0.2	0.2				
	BSS	1	1				
粘 结 组 合 物	粘 结 底 层	MDP	10	10	10	10	10
		HEMA	40	40	40	40	40
		蒸馏水	50	50	50	50	50
		TMDPO	1	1	1	1	1
		MDPB	-	-	-	5	-
		DMPC	-	-	-	-	5
	粘 合 剂	UDMA	60	60	60	60	60
		HEMA	35	35	35	35	35
		MDP	5	5	5	5	5
		TMDPO	2	2	2	2	2
		CD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		DMAB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		由硅烷制 备的石英 粉	10	10	10	10	10
拉伸粘合强度: 37°C下 24 小时后 (单位: MPa)							
牙釉质		20.1	20.5	19.1	20.0	20.2	
牙质		19.3	19.5	19.2	18.9	19.1	
抗菌试验 1(非固化片下的 细胞生长)		-	-	++	+	+	
抗菌试验 2(固化片上细胞 死亡百分数(%))		100	100	0	68	66	

如表 3 所示, 实施例 8 和 9 的粘合组合物(它们由含有抗菌可聚合单体和



挥发性溶剂的抗菌底层和粘合组合物组成)都具有高的粘合强度,对牙釉质约为 20MPa,对牙质约为 19MPa。另外,在抗菌试验 1 中,它们可完全杀死其非固化片下的细胞。试验 1 的数据支持非固化粘合组合物具有强的抗菌特性。在抗菌试验 2 中,粘合在这些粘合组合物的固化片上的细胞也全部被杀死。试验 5 2 的数据支持固化粘合组合物具有强的抗菌特性。

然而,对比实施例 10 组合物(这些不含有抗菌可聚合单体)的非固化和固化片没有抗菌特性,尽管其粘合强度是好的。另一方面,对比实施例 11 和 12 的组合物(其中,粘结底层含有抗菌可聚合单体)的非固化和固化片的抗菌特性不足以杀死该片周围的细胞,尽管该组合物的粘合强度是高的,类似于实施例 10 8 和 9 的抗菌粘合组合物。

实施例 10:

将 MDPB 和乙醇按表 4 所示的重量比混合来制备抗菌底层。将 MDP、HEMA、蒸馏水、DEPT 和 CQ 按表 4 所示的重量比混合来制备粘结底层。另外,由双-GMA、HEMA、TMDPO、CQ 和 DMAB 通过按表 4 所示重量比混合制备粘合剂。按照实施例 15 8 所述的粘合强度试验方法和抗菌试验方法来试验其对牙的拉伸粘合强度和抗菌特性。所得数据显示在表 4 中。

实施例 11:

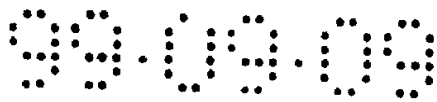
将 MDPB 和乙醇按表 4 所示的重量比混合来制备抗菌底层。将 MDP、HEMA、DEPT 和 CQ 按表 4 所示的重量比混合来制备粘结底层。另外,制备实施例 10 的 20 粘合剂。按照实施例 8 所述的粘合强度试验方法来试验其拉伸粘合强度。所得数据显示在表 4 中。另外,也按实施例 8 所述抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表 4 中。

对比实施例 13:

制备与实施例 11 相同的粘结底层和粘合剂。按照实施例 8 所述粘合强度试 25 验方法来试验其粘合强度。所得数据显示在表 4 中。另外,也按照实施例 8 所述的抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表 4 中。

对比实施例 14 和 15:

如表 4 所示,通过将 MDPB 加到任意的实施例 10 和 11 的粘结底层中来制备 30 粘结底层。另一方面,制备与实施例 10 相同的粘合剂。每一粘结底层与粘合剂组合并按照实施例 8 所述的粘合强度试验方法来试验粘合强度。所得数据显

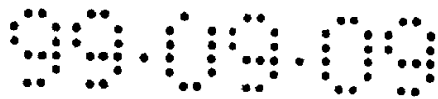


示在表 4 中。另外，也按照实施例 8 所述的抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表 4 中。

表 4

抗菌粘合组合物		配方(wt. pts)					
		实施例 10	实施例 11	对比实施例 13	对比实施例 14	对比实施例 15	
抗菌底层	MDPB	5	5				
	乙醇	100	100	-	-	-	
粘 结 底 层 粘 结 组 合 物	粘 结 底 层	MDP	15	15	15	15	15
		HEMA	60	80	80	60	80
		蒸馏水	25	-	-	25	-
		MDPB	-	-	-	5	5
		DEPT	3	3	3	3	3
		CQ	1	1	1	1	1
	粘 结 剂	双-GMA	65	65	65	65	65
		HEMA	35	35	35	35	35
		TMDPO	3	3	3	3	3
		CQ	1	1	1	1	1
	DMAB	1	1	1	1	1	
拉伸粘合强度: 37°C 下 24 小时后 (单位: MPa)							
牙釉质		20.7	16.8	16.6	20.1	16.5	
牙质		19.9	16.6	16.1	19.2	16.4	
抗菌试验 1 (非固化片下的细胞生长)		-	-	++	+	+	
抗菌试验 2 (固化片上细胞死亡百分数(%))		100	100	0	65	64	

- 5 如表 4 所示，实施例 10 和 11 的粘合组合物（它们由含有抗菌可聚合单体和挥发性溶剂的抗菌底层、粘结底层和粘合剂组成）都具有高的粘合强度，对牙釉质约为 16-20MPa，对牙质也是如此。另外，在抗菌试验 1 中，它们完全杀死其非固化片下的细胞。试验 1 的数据支持非固化粘合组合物具有强的抗菌特



性。在抗菌试验 2 中，粘合在这些粘结组合物的固化片上的细胞也全部被杀死。试验 2 的数据支持固化粘合组合物具有强的抗菌特性。

然而，对比实施例 13 组合物（它不含有抗菌可聚合单体）的非固化和固化片没有抗菌特性，尽管其粘合强度是好的。另一方面，对比实施例 14 和 15 的组合物（这里，粘结底层含有抗菌可聚合单体）的非固化和固化片的抗菌特性不足以杀死该片周围的细胞，尽管该组合物的粘合强度是高的，类似于实施例 10 和 11 的抗菌粘合组合物。

实施例 12:

按表 5 所示的重量比混合 MHPC 和乙醇来制备抗菌底层。按表 5 所示的重量比混合 MDP、HEMA、蒸馏水、CQ、DMAB 和 DEPT 来制备粘结底层。另外，按表 5 所示的重量比混合 TH、DD、MDP、TMDPO、BPO 和由硅烷制备的石英粉来制备树脂粘固粉(A)；并且按表 5 所示的重量比混合 TH、HEMA、DD、DEPT、TPBSS 和由硅烷制备的石英粉来制备树脂粘固粉(B)。按照下文所述粘合强度试验方法来试验对牙齿的粘合强度。另外，按照下文所述抗菌试验方法来试验抗菌特性。

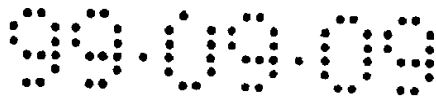
15 粘合强度试验方法:

按上文实施例 1 所述的试验方法，磨光牛的前牙来使其釉质或牙质暴露出来，并使用牙科空气注射器吹去其表面存在的水。具有直径为 5mm 孔的胶带(厚度: 约 150 微米)插在露置的釉质或牙质表面。首先将本发明被试验的抗菌底层用刷子涂于形成孔的区域，并使用牙科空气注射器干燥挥发性溶剂。接着，20 也用刷子将本发明被试验的粘结底层涂在其上，然后如此保留 30 秒钟，并用牙科空气注射器吹气来吹去过量的部分。

接着，按 1/1 的比例混合本发明被试验的树脂粘固粉(A)和树脂粘固粉(B)制得糊状物，并将糊状物涂于直径为 7mm 的不锈钢杆上。压在已经如上处理的粘结底层包裹的牙齿表面。如此放置 30 分钟后，浸入 37°C 的水中。如此浸泡 25 24 小时后，取出并试验其拉伸粘合强度。

抗菌试验方法 1 (评价非固化片的抗菌特性):

按照实施例 1 所述方法制备牛牙片。也按照实施例 1 所述方法，用不含病菌的生理盐水稀释预先在液体心脑灌注液(BHI)介质(来自 Nippon Pharmaceutical)中保温 24 小时的变异链球菌(*Streptococcus mutans*) 30 IF013955 细胞来制备细胞浓度为 1×10^6 (CFU/ml) 的细胞稀释液，并且将 100 μ l



的该细胞稀释液接种在 BHI 琼脂介质上，用康拉迪棒进行均匀扩散。

将具有直径为 5mm 孔的胶带插在预先制备的牙质片(厚度: 1mm)的表面，并将具有该带的牙质片放置在如上制备的 BHI-琼脂介质中央，进行不透气粘合。用刷子将本发明被试验的抗菌底层涂于牙片的有孔区域，然后立即使用牙科空气注射器挥去挥发性溶剂。接着，也用刷子将本发明被试验粘结底层涂在其上，如此露置 30 秒钟。这时，抗菌底层和粘结底层渗透进入牙质片组织。然后取出牙质片，并将琼脂介质在 37°C 温度下保温 48 小时。观察介质中细胞的生长情况，并根据实施例 1 的标准评价试验样品的抗菌特性。

抗菌试验方法 2 (评价固化片的抗菌特性)

按照实施例 1 所述方法，将具有内径为 9mm 孔的胶带插在 Eval 膜上，并且将该膜与放置在其上的金属环状物水平固定。将 10 μ l 本发明被试验抗菌底层滴注在金属环状物的孔中，并立即用牙科空气注射器吹去挥发性溶剂。接着，将 10 μ l 本发明被试验粘结底层滴注在其中，并使用牙科空气注射器吹气。然后，用刷子涂上本发明被试验的按 1/1 比例制备的树脂粘固粉(A)和树脂粘固粉(B)糊状物，用 Eval 膜包裹，并挤压其上的玻璃玻片。这时，如此保留 60 分钟并固化。固化片从金属环状物中取出，并且用水超声洗涤 1 小时。按照实施例 1 所述的方法获得本文制备的片上的细胞死亡百分数。

实施例 13:

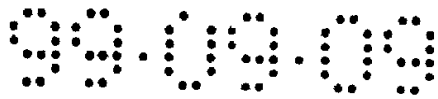
将 MEDP 和乙醇按表 5 所示的重量比混合来制备抗菌底层。另一方面，按实施例 12 制备粘结底层、树脂粘固粉(A)和树脂粘固粉(B)。按照实施例 12 所述的粘合强度试验方法来试验其粘合强度。所得数据显示在表 5 中。另外，也按实施例 12 所述抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表 5 中。

对比实施例 16:

制备实施例 12 的粘结底层、树脂粘固粉(A)和树脂粘固粉(B)。按照实施例 12 所述粘合强度试验方法来试验其粘合强度。所得数据显示在表 5 中。另外，也按照实施例 12 所述的抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表 5 中。

对比实施例 17 和 18:

如表 5 所示，通过将任意的 MHPC 或 MEDP 加到实施例 12 的粘结底层中来制备粘结底层。另一方面，制备与实施例 12 相同的树脂粘固粉(A)和树脂粘固粉



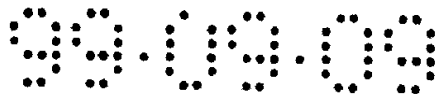
(B)。将其组合并按照实施例 12 所述的粘合强度试验方法来试验粘合强度。所得数据显示在表 5 中。另外，也按照实施例 12 所述的抗菌试验方法来试验其抗菌特性。所得数据显示在表 5 中。

表 5

抗菌粘合组合物		配方(wt. pts)						
		实施例 12	实施例 13	对比实施例 16	对比实施例 17	对比实施例 18		
抗菌底层	MHPC	1	-					
	MEDP	-	1					
	乙醇	100	100	-	-	-		
粘 结 组 合 物	粘 结 底 层	MDP	10	10	10	10	10	
		HEMA	40	40	40	40	40	
		蒸馏水	50	50	50	50	50	
		CQ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		DMAB	1	1	1	1	1	
		DEPT	5	5	5	5	5	
		MHPC	-	-	-	5	-	
		MEDP	-	-	-	-	5	
	树 脂 粘 固 粉	A	TH	60	60	60	60	60
			DD	5	5	5	5	5
			MDP	30	30	30	30	30
			TMDPO	2	2	2	2	2
			BPO	2	2	2	2	2
			由硅烷制 备的石英 粉	300	300	300	300	300
B	TH	70	70	70	70	70		
	HEMA	20	20	20	20	20		
	DD	10	10	10	10	10		
	DEPT	1	1	1	1	1		
	TPBSS	1	1	1	1	1		
	由硅烷制 备的石英 粉	300	300	300	300	300		
拉伸粘合强度：37°C 下 24 小时后（单位：MPa）								
牙釉质		20.5	20.0	20.3	20.2	20.0		
牙质		13.4	13.3	13.1	12.6	12.3		
抗菌试验 1(非固化片下的细胞生长)		-	-	++	+	+		
抗菌试验 2(固化片上细胞死亡百分数(%))		100	100	0	61	63		

5

如表 5 所示，实施例 12 和 13 的粘合组合物（它们由含有抗菌可聚合单体



和挥发性溶剂的抗菌底层、粘结底层、树脂粘固粉(A)和树脂粘固粉(B)组成)都具有高的粘合强度,对牙釉质约为 20MPa,对牙质约为 13 MPa。另外,在抗菌试验 1 中,它们完全杀死其非固化片下的细胞。试验 1 的数据支持非固化粘合组合物具有强的抗菌特性。在抗菌试验 2 中,粘合在这些粘合组合物的固化片上的细胞也全部被杀死。试验 2 的数据支持固化粘合组合物具有强的抗菌特性。

然而,对比实施例 16 组合物(它不含有抗菌可聚合单体)的非固化和固化片没有抗菌特性,尽管其粘合强度是好的。另一方面,对比实施例 17 和 18 的组合物(这里,粘结底层含有抗菌可聚合单体)的非固化和固化片的抗菌特性不足以杀死该片周围的细胞,尽管该组合物的粘合强度是高的,类似于实施例 12 和 13 的抗菌粘合组合物。

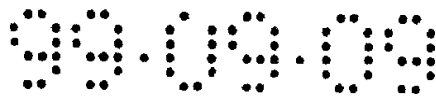
实施例 14:

按照表 6 所示的重量比混合 MUP、HEMA 和蒸馏水来制备粘结底层。另一方面,按照表 6 所示的重量比混合 UDMA、HEMA、TMDPO、CQ、EDMABA 和 DEPT 来制备粘合剂。

按照下文所述的光固化试验方法来试验粘结底层和粘合剂,其中测量光固化时间和光固化深度。所得数据显示在表 6 中。另外,按照实施例 8 所述的粘合强度试验方法来试验其粘合强度。而且也进行粘合耐久性试验,其中,将被试验粘合片进行 10000 次加热循环(一个循环包括将粘合片浸入 37°C 水中 24 小时,然后浸入 4°C 冷水和 60°C 热水各 1 分钟),并测量其粘合强度。所得数据也显示在表 6 中。

测量光固化时间的方法(1):

使用 1000 号硅碳化物磨料纸(购自 Nippon Abrasive Paper)在湿润状态下磨光牛的前牙来使其釉质或牙质暴露出来,并使用牙科空气注射器吹去其表面存在的水。将被试验的粘结底层用刷子涂于暴露的牙釉质表面,然后如此保留 30 秒钟,并使用空气注射器吹气进行干燥。接着,将具有 0.8mm 深度和 4mm 直径的孔的洗涤器放置在其上,并且该孔中填充有被试验的粘合剂。热偶极端被插入孔中,此时将样品露置在光下,为此使用牙科光发生器(Litel II,来自 Gunma Ushio Electric)。露置期间,通过热偶极记录样品的温度变化,由此获得从暴露开始到热峰的时间。该时间表示样品的光固化时间。



测量光固化深度的方法(2):

在直径为 4mm 并且深度为 5mm 的模中填充被试验的粘合剂, 暴露于由牙科光发生器 (Litel II, 来自 Gunma Ushio Electric) 产生的光下 10 秒钟。然后, 从模中取出样品片, 用薄棉纸拭去未固化的粘合剂。在 500g 负荷下压仍然软的固化样品, 用游标尺微测量器测量其厚度。

实施例 15-17 和对比实施例 19-22:

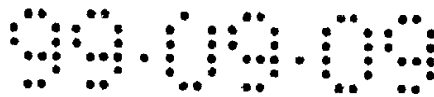
制备实施例 14 和表 6 中的粘结底层。另外, 通过按表 6 中所示的重量比混合 UDMA 或双-GMA 和任意的 HD、HEMA、TMDPO、DCDPO、CQ、EDMABA 和 DEPT 来制备粘合剂。

按照实施例 14 所述的光固化试验和粘合强度试验方法试验粘结底层和粘合剂的光固化时间、光固化深度和粘合强度。所得数据显示在表 6 中。

表 6

粘合组合物	配方 (wt. pts)								
	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	对比实施例 19	对比实施例 20	对比实施例 21	对比实施例 22	
粘结底层									
MUP	20	20	20	20	20	20	20	20	
HEMA	40	40	40	40	40	40	40	40	
蒸馏水	40	40	40	40	40	40	40	40	
粘合剂									
UDMA	70	70	-	-	70	-	70	-	
双-GMA	-	-	45	45	-	45	-	45	
HD	-	-	20	20	-	20	-	20	
HEMA	30	30	35	35	30	35	30	35	
TMDPO	2.5	-	2.5	-	2.8	2.8	-	-	
DCDPO	-	2.5	-	2.5	-	-	-	-	
CQ	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-	2.8	2.8	
EDMABA	1	1	1	1	1	1	1	1	
DEPT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
光固化时间(秒钟)	8.2	8.4	8.2	8.2	9.8	9.7	14.8	14.2	
光固化深度(mm)	2.0	2.1	2.0	1.9	0.5	0.4	1.1	1.0	
拉伸粘合强度 (单位: MPa)									
在 37°C 24 小时 后	牙釉质	20.1	20.3	20.4	20.2	19.7	19.6	18.1	19.8
	牙质	19.0	18.8	18.7	21.3	19.3	19.1	16.2	16.8
热循环 试验后	牙釉质	21.2	21.0	20.3	19.5	12.1	12.5	6.8	6.7
	牙质	17.6	17.5	17.9	18.3	11.5	11.6	5.8	5.9

如表 6 所示, 可以理解, 实施例 14-17 的粘合组合物 (其中, 粘合剂含有都作为光聚合引发剂的酰基磷氧化物化合物和 CQ) 在 10 秒钟内固化, 并且在



露置 10 秒钟后其光固化深度达约 2mm。该数据支持组合物具有好的光固化特性。另外，在粘合耐久性热循环试验中，热循环后组合物的粘合强度减少很少。然而，对比实施例 19 和 20 的粘合组合物（其中，粘合剂含有仅作为光聚合引发剂的 TMDPO）尽管固化期为 10 秒钟，其光固化深度为约 0.5mm。该数据表示
5 这些对比组合物的光固化特性是不满意的。另外，热循环后对比实施例组合物的粘合强度降低。另一方面，对比实施例 21 和 22 的粘合组合物（其中，粘合剂含有仅作为光聚合引发剂的 CQ）在 10 秒钟内不能完全固化，并且其光固化深度仅仅为 1mm 或其左右。该数据表示这些对比组合物的光固化特性是不好的。另外，热循环后，对比实施例的粘合强度明显降低。

10 实施例 18-21 和对比实施例 23-26：

按照表 7 中所示的重量比混合 MDP、HEMA、CQ、DMAB 和蒸馏水来制备粘结底层。另一方面，通过按表 7 中所示的重量比混合 UDMA 或双-GMA 和任意的 HD、HEMA、MDP、TMDPO、DEDPO、CQ、EDMABA 和 BHT 来制备粘合剂。

按照实施例 14 所述的光固化试验和粘合强度试验方法试验粘结底层和粘合
15 剂的光固化时间、光固化深度和粘合强度。所得数据显示在表 7 中。

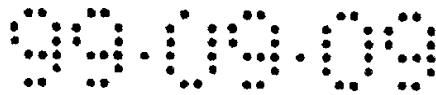
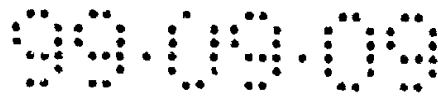


表 7

粘合组合物	配方(wt. pts)								
	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	对比实施 例 23	对比实施 例 24	对比实施 例 25	对比实施 例 26	
粘结底层									
MDP	15	15	15	15	15	15	15	15	
HEMA	40	40	40	40	40	40	40	40	
CQ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
DMAB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
蒸馏水	45	45	45	45	45	45	45	45	
粘合剂									
UDMA	65	65	-	-	65	-	65	-	
双-GMA	-	-	40	40	-	40	-	40	
HD	-	-	25	25	-	25	-	25	
HEMA	30	30	30	30	30	30	30	30	
MDP	5	5	5	5	5	5	5	5	
TMDPO	2.5	-	2.5	-	2.8	2.8	-	-	
DEDPO	-	2.5	-	2.5	-	-	-	-	
CQ	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-	2.8	2.8	
EDMABA	1	1	1	1	1	1	1	1	
BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
光固化时间(秒钟)	8.2	8.4	8.3	8.4	9.9	9.8	13.5	13.6	
光固化深度(mm)	2.2	2.1	2.1	2.2	0.5	0.5	1.6	1.6	
拉伸粘合强度(单位: MPa)									
在 37°C 24 小时后	牙釉质	22.3	22.5	22.6	22.4	21.9	21.8	19.4	18.9
	牙质	21.2	21.9	21.8	22.1	19.8	19.7	17.5	17.4
热循环 试验后	牙釉质	22.1	21.6	21.1	21.3	13.7	13.8	8.7	8.6
	牙质	20.6	20.8	19.7	20.5	13.8	13.9	8.8	8.6

如表 7 所示, 可以理解, 实施例 18-21 的粘合组合物(其中, 粘合剂含有



都作为光聚合引发剂的酰基磷氧化物化合物和 CQ) 在 10 秒钟内固化, 并且在露置 10 秒钟后其光固化深度达约 2mm。该数据支持组合物具有好的光固化特性。另外, 在粘合耐久性热循环试验中, 热循环后组合物的粘合强度降低很少。然而, 对比实施例 23 和 24 的粘合组合物 (其中, 粘合剂含有仅作为光聚合引发剂的 TMDPO) 尽管固化期为 10 秒钟, 其光固化深度为约 0.5mm。该数据表示这些对比组合物的光固化特性是不满意的。另外, 热循环后对比实施例的粘合强度降低。另一方面, 对比实施例 25 和 26 的粘合组合物 (其中, 粘合剂含有仅作为光聚合引发剂的 CQ) 在 10 秒钟内不能完全固化, 并且其光固化深度仅仅为 1.5mm 或其左右。该数据表示这些对比组合物的光固化特性是不好的。另外, 热循环后, 对比实施例组合物的粘合强度明显降低。

实施例 22-26 和对比实施例 27-29:

再制备实施例 20 的粘结底层。另一方面, 除了改变均用作光聚合引发剂的 TMDPO 和 CQ 的比例之外, 按照实施例 20 的方法制备不同的粘合剂。按照实施例 14 的粘合强度试验方法试验粘结底层和粘合剂的粘合强度。所得数据显示在表 8 中。另外, 按照下文所述的光稳定性试验来试验粘合剂的光稳定性。所得数据显示在表 8 中。

光稳定性试验:

将样品碟放在实验桌上, 安装具有可移动支架的荧光灯使其在样品碟处的光照度为 1000 勒克司。在样品碟中放置 0.03g 被试验粘合剂, 并且露置在荧光灯下。测量样品碟中一部分粘合剂固化或凝胶化前的时间。

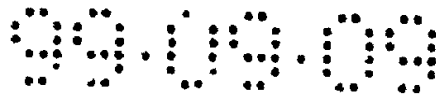


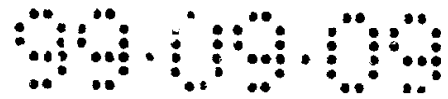
表 8

	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	对比实施 例 27	对比实施 例 28	对比实施 例 29	
TMDPO(wt. pts)	5	3	3	3	3	3	3	3	
CQ(wt. pts)	0.05	0.1	0.3	1	1.5	-	3	4	
配方 CQ/TMDPO 的比	0.01	0.03	0.10	0.33	0.50	0.00	1.00	1.33	
拉伸粘合强度(单位: MPa)									
在 37°C 温度	牙釉质	22.3	22.0	22.5	22.3	22.1	20.8	21.4	22.9
24 小时后	牙质	20.2	20.3	20.7	20.1	20.5	19.8	19.7	19.4
热循环	牙釉质	22.1	21.8	21.5	21.8	21.7	13.8	20.7	21.6
试验后	牙质	20.4	20.7	20.7	20.4	21.0	13.9	19.8	20.6
光稳定性 (1000 勒克 司)	凝胶化前 时间	>3 分钟	>3 分钟	>3 分钟	>3 分钟	>3 分钟	>3 分钟	2 分钟和 30 秒钟	2 分钟和 10 秒钟

如表 8 所示, TMDPO 与 CQ 的比在 1: 0.01 到 1: 0.5 之间的粘合剂对牙具有极好的粘合耐久性。至于光稳定性, 在 1000 勒克司光线下露置 3 分钟或更长时间后 (实施例 22-26), 粘合剂不凝胶化。然而, 不含有 CQ 的粘合剂具有差的粘合耐久性, 尽管其光稳定性是好的 (对比实施例 27)。TMDPO: CQ 的比为 1: 1 (对比实施例 28) 或 1: 1.33 (对比实施例 29) 时的粘合剂在 1000 勒克司光线下露置 3 分钟之内时凝胶化, 尽管其粘合强度是高的。该数据表示这些对比产品的稳定性是差的。

10 如上文所述, 本发明牙科使用的粘合组合物可与牙齿和涂于其上的牙科修复材料坚固粘合, 另外, 可杀死保留在粘合界面的精细结构如牙根管等中的细菌。而且, 它们可杀死可渗透进入粘合界面的细菌, 所以有效地预防二次骨疡和感染性牙炎。

15 在本发明含有底层和粘合剂的牙科使用的粘合组合物中, 粘合剂含有均作为光聚合引发剂的酰基磷氧化物化合物和 α -二酮化合物。其中, 粘合剂和粘结底层在短时间内同时坚固地进行光固化, 并且组合物与牙齿的粘合耐久性明显增加。



尽管详细地并且参考其具体的实施方案描述了本发明，但在不脱离本发明的精神和范围下进行各种改变和修饰对本领域技术人员来说是显而易见的。