

公 告 本

I284540

申請日期	2000. 4. 29
案 號	89108216
類 別	A611K 6/083

修正
 補充
 本92年3月²⁰A4
 C4

(以上各欄由本局填註)

0015922

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	適用於牙齒組織之結合組成物	(92年2月6日修正) 補充
	英 文	BONDING COMPOSITION SUITABLE TO TOOTH TISSUE	
二、發明 創作人	姓 名	日野憲一	
	國 籍	日本	
	住、居所	岡山縣倉敷市酒津1621番地 株式會社クラレ内	
三、申請人	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司 (株式會社クラレ)	
	國 籍	日本	
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津1621番地	
	代 表 人 姓 名	松尾博人	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
日本

1999年 5月13日 特願平11-132085號

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明之背景

發明之範圍

本發明係關於結合組成物，特別是關於供牙科使用用於修補有缺陷牙齒之自行蝕刻和自行打底之結合組成物。當使用於牙科治療以便使用復原性齒科材料來修補有缺陷牙齒時，該結合組成物不需要任何預處理（包括酸蝕刻或打底劑處理）且保持復原性齒科材料結合至有缺陷牙齒上歷長久時間。

相關技藝之敘述

在廿世紀之後半期，結合壓克力樹脂至牙齒上的技術對於牙科治療的發展具有甚大影響。關於其歷史，首先所述及者是於1956年經由M. Buonocore所發展之技術。此技術包括使用磷酸的水溶液蝕刻牙齒琺瑯質並使它粗糙以便顯著增加牙齒與施加至其上之樹脂間，結合界面的區域藉以增加其間之結合強度。在此以後，業已發展出各種型式之功能單體，此等單體係為了形成化學鍵至牙齒之組分上。使用那些單體，結合樹脂至牙齒象牙質上的技術在牙科治療方面造成顯著進展。所建議之功能單體，舉例而言，包括可聚合之單體其具有一個酸基團例如磷酸殘渣，羧酸殘渣等且對於牙齒之基本成份，羥基磷灰石鈣（HAP）具有高反應性；以及能對於牙齒之骨膠原形成共價鍵之其他單體。

其中，一種顯著之技術是添加水至含有具有磷酸殘渣之單體的牙科結合組成物中。此技術係由本發明申請人

五、發明說明 (2)

所提議。具體上，它是與牙科結合組成物有關之發明，此結合組成物包含下列作為組成成分：具有磷酸殘渣在分子中之特定可聚合之單體；選自下列之特定三共聚合啟發劑：過氧化二醯基，胺化合物，芳基亞磺酸鹽類和其他；水及視情況可用之任何其他可共聚之單體（參閱：日本特許公開專利案第45510/1985）。與下列傳統組織相反：如何移除水對於復原之牙齒區域的影響者是：用於保證復性材料良好黏附至牙齒（此等牙齒一直保持與唾液接觸）之重要論題，已經建議之本發明係基於該項發現：添加水（作為其一個成分）至牙科結合組成物加強了組成物之結合強度。本發明發明人在45510/1985說明書中記述：牙科結合組成物可能顯示高結合強度甚至對於先前未用酸予以蝕刻之牙齒，但是當施加該組成物至其上之牙齒在將組成物施加至其上前，以通常方式使用一種酸予以預先蝕刻時，可能更為加強其結合強度。然而，彼等並非意欲提供一種自行蝕刻或自行打底之牙科結合組成物，其本身是自行可蝕刻或自行可打底。

在此以後，經發現：如果在結合組成物施加至其上前，將打底劑施加至牙齒上，則可能加強組成物之結合強度達到甚大程度，關於打底劑已作成各種建議。基於通常結合組成物之固有功能即：“潤濕物體（將彼等施加至其上），且與該等物體可相容”，大多數的建議可能是使物體確定為經施加至其上之結合組成物所潤濕。舉例而言，所建議者是與用於硬組織之打底劑相關之發明，它

五、發明說明 (3)

包含一種酸，一水溶性薄膜形成劑及視情況可使用之水，如日本特許公開專利申請案第 223489/1987 中所示。使用一種特定之酸在所建議之發明中，且此酸與鈣所形成之鹽必須可溶於水溶性薄膜形成劑中（大體上在水中，如本發明之各實例中所舉例說明）為的是：打底劑可保證產生高結合強度。該發明之說明書稱：當將打底劑首先施加至牙齒上，其後施加結合組成物至其上時，因此增加結合組成物對於牙齒象牙質的起始結合強度。然而，當將經結合之牙齒樣品保持在水中歷一段長時間時，結合組成物之結合強度會降低，且其結合持久性不令人滿意。因此，關於此點，所建議之打底劑是有問題的。

在另一方面，建議另外之發明，係關於打底劑組成物其包含水，一種具有羥基基團之可聚合化合物，一種具有酸基團之可聚合化合物和固化劑（參閱：日本特許公開專利案第 240712/1991）。所建議之打底劑必須包含四種成分包括如上述之固化劑，而其目的是保證高結合強度和結合持久性。然而，在此打底劑中，具有酸基團之可聚合化合物（即：一種酸）未予特別界定，並包括具有酸基團之可聚合化合物，其在上述之 223289/1987 的說明書中例示為酸類。

使用所建議之打底劑的兩種技術是採用打底劑處理牙齒代替其使用磷酸之通常蝕刻處理。此等技術可保證高聚合強度，但是不可缺少地需要：在打底劑（除去使用本身具有黏著性之樹脂膠合劑等）處理後，使用襯裡或

五、發明說明 (4)

類似結合組成物來結合處理。因此之故，關於此點，此等技術仍然是有問題的，因為所建議之打底劑不能縮短使用彼等來進行牙科治療之過程且不能完全符合使用人，牙醫師和其他人的要求。

發明之概述

在該情況下，本發明的一個目的在提供自行蝕刻和自行打底之結合組成物，其本身具有酸蝕刻和打底效果之功能且保證對於牙齒具有良好起始結合強度及對它具有長久持續之結合耐久性。不需要任何預處理包括酸蝕刻處理和打底處理，該自行蝕刻和自行打底之結合組成物特別合宜於牙科治療並保證良好結合至牙齒組織上。

本發明的另外目的在提供具有快速治療性之優點之一液體結合組成物。

本發明的更另外目的在提供一種結合組成物其具有增加由它所形成之該層的結合強度之優點。該結合組成物之另外優點即：組成物層之厚度可以任何所需要之方式予以控制。

本發明發明人研究上述較早技藝中結合組成物的結合性能之機理和結合耐久性而達到下列結論：牙齒之象牙質是一種型式的複雜生物組織其包含骨膠原纖維和 HAP 晶體。當將酸性打底劑施加至其上時，其酸成分可部份溶解象牙質中之 HAP 晶體（因此，咸信：經施加至牙齒上之打底劑的酸成分會蝕刻牙齒，且打底劑可藉以發揮自行蝕刻之功能）且在同時，打底劑的水溶性單體成分

五、發明說明 (5)

。可滲透入在將 HAP 晶體溶掉後，殘留在象牙質中之骨膠原纖維中。其結果是，將經使用打底劑予以如此處理之象牙質表面如此變更以便它與結合劑充分可相容。在該種狀況下，然後，將打底劑固化在象牙質上因此，將象牙質的骨膠原纖維與樹脂纏結在一起係通過聚合構成結合組成物（係在打底劑施加至其上後，予以施加至牙齒上）之單體和水溶性薄膜形成劑所形成。其結果是，結合組成物可具有對於牙齒之良好結合強度。

分析牙齒之象牙質與自打底劑所形成在其上之樹脂層間的邊界區域。在其中間之邊界區域中，通過酸與 HAP 的反應所形成之酸的鈣鹽環繞著 HAP 晶體的表面而存在。另外，含有骨膠原纖維之樹脂部份係在 HAP 之部份溶解後所留下者及亦酸之鈣鹽均將存在於該邊界中。因此之故，如果於酸之鈣鹽可溶於水中之情況及當將結合之樣品保持在水中歷長久時間時，環繞著結合界面所存在之樹脂中之鈣鹽逐漸會溶出而入水中因此環繞著結合界面之結合樹脂的填充密度會降低。其結果是，結合樹脂的強度會降低而結合層之結合耐久性將失去。

本發明發明人特別注意到：能顯示高結合強度之較早技藝打底劑之優點甚至當將彼等直接施加至先前未歷經酸蝕刻處理之牙齒上（這可能是打底劑之自行蝕刻效果）及注意其不具有良好結合而耐久性之缺點，因為存在於結合界面層中之酸的鈣鹽可溶於水中，發明人熱心研究而以與供牙科使用之通常結合組成物的組成有關之基本

五、發明說明 (6)

知識為基礎而克服較早技藝打底劑之缺點，其結果是，余等獲得下列知識：

(1) 作為欲使用於供牙科使用之結合組成物中之酸，以具有特定酸強度者較佳。更佳者是在分子中具有一個可聚合之基團者且能對於HAP和存在於牙齒結構中之骨膠原的胺基基團形成穩定化學鍵及甚至對於欲予塗覆至牙齒上之水溶性可聚合化合物亦形成穩定化學鍵。選擇性使用特定酸在結合組成物中保證組成物之較佳結合耐久性。

(2) 作為酸，較佳者是那些酸其中，由於酸蝕刻之結果，所形成之鈣鹽具有較低程度的水中溶解度。這是因為環繞著結合界面而存在之酸的鈣鹽不溶於水中而因此，可防止結合樹脂之強度被降低。

(3) 作為薄膜形成劑，較佳者是可溶於所使用之酸中達任何所需要程度且與該酸可共聚之薄膜形成劑。更佳者是與身體組織中之流體可互溶者，因為彼等可充分滲透入硬組織中。

(4) 宜將一種聚合啟發劑添加至結合組成物中。更宜將多功能單體和其他者在不干擾組成物的均勻性之範圍以內添加至其中。此等是促進結合層之聚合及隨著引入一種交聯之結構而使經聚合之結合層較硬，因此，更進一步加強結合界面上結合層的結合強度且亦可加強其結合耐久性。

(5) 宜將一種成保持劑添加至結合組成物中。它加固結

五、發明說明 (7)

合層且另外，保證所需要之結合層厚度，因此之故，可防止結合界面中之聚合失效（可能由空氣中之氧所造成）且可將結合界面順利聚合與固化而保證增加經固化之結合層的結合強度。

基於如上之余研究和結果，製備成予以下述之結合組成物的樣品並試驗彼等之結合性能。余等精確施加樣品至牙齒的象牙質上並將彼等固化在其上。在固化後立即，結合層具有至少 15MPa 之結合強度。在將結合之樣品存儲在 50℃ 之水中歷一個月後，結合層的結合強度仍然是至少 14MPa。在結合試驗後，觀察樣品，大多數之樣品顯內聚失敗附有經結合之牙齒破裂。余等所獲得之甚多數據均係如上，但是咸信：結合組成物之實際結合強度應高於數據的標準。以此等發現為基礎，余等達到並完成本發明。

特別，本發明是適合於牙齒組織之結合組成物，此組成物包含具有酸基團之可聚合化合物，一種水溶性薄膜形成劑，水和一種固化劑的混合物且其中，該酸之鈣鹽不溶於水中，而薄膜形成劑是一種可聚合之化合物且與生理學上食鹽溶液可互溶該結合組成物宜含有成形保持劑。

較佳具體實施例之敘述

欲使用於本發明的結合組成物中之具有酸基團之可聚合化合物可能可溶於水中，或可溶解入水中而形成微胞在其中。為了保證組成物之良好結合性能，該具有酸基

五、發明說明 (8)

團之可聚合化合物宜是如下：當將它混合於水中而具有1重量%之濃度時，所產生之混合物的pH值是至多3，宜至多是2.5，更宜是1.8與2.5間。

具有酸基團之可聚合化合物的鈣鹽必須不溶於水中，且它大體上亦不溶於薄膜形成劑中，可將酸之鈣鹽的溶解度如下檢驗：將經預先測定數量之碳酸鈣加至具有不同酸濃度之水中，一種酸的許多溶液中或具有不同酸濃度之薄膜形成劑中，該酸的許多溶液中，以便使化學計量上1.05當量倍數之酸與碳酸鈣起反應而形成該酸之鈣鹽在反應溶液中。於反應溶液是透明之情況，經公認：所形成之酸的鈣鹽已溶解入溶液中；但是於反應溶液是混濁之情況，則經公認：所形成之酸的鈣鹽未溶解入其中。當以此方法所測量之鈣鹽的水中溶解度屬於0.0001與0.05莫耳/升(M/L)之間時，則鈣鹽係不溶於水中而滿足本發明之要求。供使用於本發明中之酸的鈣鹽之水中溶解度宜屬於0.0001至0.1M/L間，更宜在0.0001與0.001M/L間。

關於不溶性鈣鹽，較佳者是酸的那些鈣鹽：恰在其通過與牙齒之反應而形成後，在起始反應階段中彼等可溶於水中達某一程度但是逐漸轉變成為較為穩定之不溶鹽類在反應系統中，較佳者為各種酸例如硫酸等之那些鈣鹽其可能在與牙齒接觸後立即快速形成。酸之鈣鹽宜可溶於含酸之結合組成物中達某一程度，但是在組成物中之酸已與牙齒完全起反應後，所產生之鈣鹽則不溶於不

五、發明說明 (9)

含之組成物。如果使用氫氯酸，硝酸，對-甲苯磺酸等代替結合組成物中具有酸基團之可聚合化合物，則該酸的鈣鹽之水中溶解度太高而組成物不能顯示高結合強度和良好結合耐久性。因此之故，此等酸不適用於本發明。在另一方面，磷酸，草酸等的鈣鹽之水中溶解度，如果使用則太低；而硫酸之鈣鹽，如果使用，則結晶太快。因此之故，含有任何此等酸之結合組成物不能自行可蝕刻達到令人滿意程度，而此等酸不適合於本發明。

供使用於本發明中之具有酸基團之可聚合化合物未予特別界定，只要它滿足上述之要求。為了更進一步改良結合組成物的起始結合強度和結合持久性，較佳者是在分子中具有一個酸基團例如磷酸殘渣，羧基基團等之乙烯基化合物；而更佳者是在分子中具有磷酸殘渣之乙烯基化合物。分子中具有磷酸殘渣之乙烯基化合物，舉例而言，包括磷酸(甲基)丙烯醯氧基烷酯(此術語意指磷酸丙烯醯氧基烷酯和磷酸甲基丙烯醯氧基烷酯，相同將應用於下文中)，例如磷酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯，磷酸2或3-(甲基)丙烯醯氧基丙酯，磷酸4-(甲基)丙烯醯氧基丁酯，磷酸6-(甲基)丙烯醯氧基己酯，磷酸8-(甲基)丙烯醯氧基辛酯，磷酸10-(甲基)丙烯醯氧基癸酯，磷酸12-(甲基)丙烯醯氧基月桂酯，磷酸16-(甲基)丙烯醯氧基鯨蜡基酯，磷酸18-(甲基)丙烯醯氧基硬脂基酯，磷酸20-(甲基)丙烯醯氧基廿酯等；磷酸二(甲基)丙烯醯氧基烷酯例如磷酸1,3-二(甲基)丙烯醯氧基丙

五、發明說明 (10)

酯 -2 等；(甲基)丙烯醯氧基烷芳酯例如：磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基苯酯，磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基茴香基酯，磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基甲苯酯等；磷酸(甲基)丙烯醯氧基烷芳酯例如磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基苯酯等；硫代磷酸(甲基)丙烯醯氧基烷酯例如硫代磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯，硫代磷酸 2 或 3-(甲基)丙烯醯氧基丙酯，硫代磷酸 4-(甲基)丙烯醯氧基丁酯，硫代磷酸 6-(甲基)丙烯醯氧基己酯，硫代磷酸 8-(甲基)丙烯醯氧基辛酯，硫代磷酸 10-硫代磷酸 12-(甲基)丙烯醯氧基月桂酯，硫代磷酸 16-(甲基)丙烯醯氧基鯨蜡酯，硫代磷酸 18-(甲基)丙烯醯氧基硬脂基酯，硫代磷酸 20-(甲基)丙烯醯氧基廿酯等；硫代磷酸二(甲基)丙烯醯氧基烷酯例如 1,3-二(甲基)丙烯醯氧基丙基-2-硫代磷酸酯等；硫代磷酸(甲基)丙烯醯氧基烷芳酯例如硫代磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基苯酯，硫代磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基茴香基酯，硫代磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基甲苯酯等；硫代磷酸(甲基)丙烯醯氧基烷芳酯例如硫代磷酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基苯酯等。亦可採用於本文中者是能在水中予以水解而產生酸之其先質。可單獨使用或聯合使用一或多種的此等先質。可將此等先質另外與任何其他酸化合物聯合只要聯合體可達到本發明之目的。關於此等化合物，較佳者是磷酸(甲基)丙烯醯氧基烷酯其中構成烷基基團之碳原子的數目係在 6 至 24 間，更宜在 8 至 20 間或如此。特佳者是磷酸 10-甲基丙烯

五、發明說明 (11)

醯氧基癸酯 (即：二氫磷酸 10-甲基丙烯醯氧基癸酯) 。

分子中具有羧基基團之乙烯基化合物，舉例而言，包括 (甲基) 丙烯醯氧基烷氧基羧基羧酸例如 4-(甲基) 丙烯醯氧基乙氧基羧基羧酸，4-(甲基) 丙烯醯氧基丁基羧基羧酸，4-(甲基) 丙烯醯氧基己氧基羧基羧酸，4-(甲基) 丙烯醯氧基癸氧基羧基羧酸等；(甲基) 丙烯醯氧基烷氧基羧基羧酸例如，4-(甲基) 丙烯醯氧基乙氧基乙氧基羧基羧酸等；二羧酸例如，11-(甲基) 丙烯醯氧基十一烷基-1,1-二羧酸等；能予以水解而產生酸之其酸酐。可單獨或聯合使用一或多種此等化合物。此等可另外與任何其他酸化合物聯合只要聯合體可達到本發明之目的。關於此等化合物，較佳者是 4-(甲基) 丙烯醯氧基乙氧基羧基羧酸，11-(甲基) 丙烯醯氧基十一烷基-1,1-二羧酸等。

欲使用於本發明的結合組成物中之具有酸基團之可聚合化合物的數量可在該段範圍 (在此範圍以內，組成物可達到本發明之目的) 以內而變更。然而，它宜在結合組成物的 0.1 與 50 重量 % 間，更宜在 1 與 50 重量 % 間，甚至更宜在 2 與 40 重量 % 間。

欲使用於本發明的結合組成物中之薄膜形成劑與上述之具有酸基團之可聚合化合物不同，它是一種水溶性可聚合之化合物且與生理學上鹽溶液 (它可能是身體組織中流體之一個組份) 可互溶。即使其本身不完全可溶於水中及不與生理學上鹽溶液可互溶，可將可聚合之化合

五、發明說明()

物使用作為本發明中之水溶性薄膜形成劑只要其兩或多種之混合物，或可聚合之化合物與欲使用於結合組成物中之具有酸基團之可聚合化合物及／或與一種有機溶劑（下文中將予述及）的混合物可溶入水中並可與生理學上食鹽溶液可互溶。包含該型的薄膜形成劑，結合組成物可形成均勻溶液。

供使用於本發明中之薄膜形成劑必須可溶於水中。至少5重量%或如此之該劑宜可溶解入水中。更宜，它以任何比率可溶於水中。另外，水溶性薄膜形成劑必須與生理學上鹽溶液可互溶。是否薄膜形成劑與生理學上食鹽溶液可互溶與否，應自其相圖予以判斷。然而，具體上，將50重量%之薄膜形成劑或結合組成物在室溫下與50重量%之生理學上食鹽溶液混合，並檢驗所產生之混合物關於是否它形成均勻溶液。自它，可將薄膜形成劑在生理學上食鹽溶液中之互溶性以簡化之方式立即判斷。

可將薄膜形成劑自丙烯酸酯，丙烯醯胺，巴豆酸酯，肉桂酸酯和其他（彼等可溶於水中並與生理學上食鹽溶液可互溶）中適當選出。然而，較佳者是（甲基）丙烯酸酯單體因為彼等容易聚合且對身體安全。更佳者是除去分子中之碳和氫以外，具有增加數目之雜（極性）原子之（甲基）丙烯酸酯單體。更佳者，（甲基）丙烯酸酯單體是如此之單體：將產物的其中極性原子的數目和每一極性原子之原子量的總和除以分子的分子量所獲得之數值是至少0.3。

五、發明說明 (13)

化合物的實例是分子中具有下列基團或殘渣之化合物：親水性基團例如羥基基團，羰基基團，胺基基團，銨鹽殘渣，膦鹽殘渣，磺酸鹽殘渣，醚鍵，環狀醚基團、鹽基基團等。舉例而言，彼等包括：具有羥基基團之(甲基)丙烯酸酯例如，(甲基)丙烯酸2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸2-羥丙酯，(甲基)丙烯酸1,3-和2,3-二羥丙酯，異戊四醇單和二(甲基)丙烯酸酯，二異戊四醇單，二和三(甲基)丙烯酸酯，木糖醇單和二(甲基)丙烯酸酯等；鹽胺例如，(甲基)丙烯鹽胺，2-羥乙基(甲基)丙烯鹽胺，N,N-雙(2-羥乙基)(甲基)丙烯鹽胺，N-烷基-N-羥乙基(甲基)丙烯鹽胺，2和3-羥丙基(甲基)丙烯鹽胺，氯化甲基丙烯鹽胺基丙基三甲銨等；乙二醇(甲基)丙烯酸酯例如，二甘醇單(甲基)丙烯酸酯，三甘醇單(甲基)丙烯酸酯，聚乙二醇(400)單(甲基)丙烯酸酯，甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等；其他親水性單體例如(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯，(甲基)丙烯酸2-三甲銨乙酯氫氯化物，吡咯烷酮甲基丙烯酸酯，花楸醇(甲基)丙烯酸酯等。可單獨或聯合使用一種或多種此等酯類。關於上述之親水性單體，較佳者是(甲基)丙烯酸羥烷酯。特佳者是甲基丙烯酸2-羥乙酯。它宜是薄膜形成劑的基本成份，舉例而言，組成至少50重量%之該劑。

如果將兩或多種單體聯合而產生薄膜形成劑之情況，則選擇上述之許多親水性單體並予以聯合。若需要，可將任何其他單體添加至其中，只要彼等滿足該項要求：

五、發明說明¹⁴

50份的經混合之，薄膜形成劑和50份的生理學上食鹽溶液之混合物可形成均勻溶液。另外之單體可能是單功能之(甲基)丙烯酸酯，舉例而言，包括(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸正·丁酯，(甲基)丙烯酸異丁酯，(甲基)丙烯酸2-乙基己酯，(甲基)丙烯酸月桂酯，(甲基)丙烯酸十三烷酯，(甲基)丙烯酸硬脂酯，(甲基)丙烯酸環己酯，(甲基)丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸縮水甘油酯，(甲基)丙烯酸四氫糠基酯，(甲基)丙烯酸烯丙酯，(甲基)丙烯酸甲氧基二甘醇酯，(甲基)丙烯酸甲氧基四甘醇酯，(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯，(甲基)丙烯酸苯氧基二甘醇酯，(甲基)丙烯酸苯氧基六伸乙基酯，二環戊二烯-二甲醇-二(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸異苄基，(甲基)丙烯酸苯酯，經己內酯改質之(甲基)丙烯酸四氫糠基酯，經己內酯改質之二異戊四醇(甲基)丙烯酸酯，經己內酯改質之(甲基)丙烯酸2-羥乙酯等。

亦可使用者是多功能之(甲基)丙烯酸酯，舉例而言，包括二(甲基)丙烯酸乙二醇酯，二(甲基)丙烯酸二甘醇酯，二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯，2-羥丙基-1,3-二(甲基)丙烯酸酯，二(甲基)丙烯酸1,3-丁二醇酯，二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯，二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯，二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯，二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯，雙酚A二(甲基)丙烯酸酯，雙酚A-縮水甘油基二(甲基)丙烯酸酯，經環氧乙烷改質之雙酚A二(甲基)丙

五、發明說明 (15)

酸酯，經環氧乙烷改質之雙酚 A-縮水甘油基二(甲基)丙烯酸酯，2,2-雙(4-甲基丙烯酸鹽氧基丙氧基苯基)丙烷，7,7,9-三甲基-4,13-二噁-3,14-二氧代-5,12-二氮雜十六烷-1,16-二醇二(甲基)丙烯酸酯，新戊二醇羥基戊酸酯二(甲基)丙烯酸酯，經己內酯改質之新戊二醇羥基戊酸酯二(甲基)丙烯酸酯，三羥甲基乙烷二(甲基)丙烯酸酯，三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯，三羥甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯，三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯，三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯，異戊四醇三(甲基)丙烯酸酯，異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯，二異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯，二異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羥丙酯與甲基環己烷二異氰酸酯的反應產物，(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯與甲基環己烷二異氰酸酯的反應產物，(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯與亞甲基雙(異氰酸 4-環己酯)的反應產物，(甲基)丙烯酸 2-羥丙酸與三甲基六亞甲基二異氰酸酯之反應產物，(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯與異佛爾酮二異氰酸酯之反應產物，(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羥丙酯與異佛爾酮二異氰酸酯之反應產物等。

供使用於本發明中之薄膜形成劑可能是一種混合物，其包含下列作為主要成份：任何上述之親水性單體並含有任何上述之單功能(甲基)丙烯酸酯及／或多功能(甲基)丙烯酸酯。該混合物宜含有多功能之(甲基)丙烯酸酯，為了保證結合層(特別在結合界面中)之較佳結合耐久性。在此情況下，單功能之(甲基)丙烯酸酯及／或

五、發明說明 (16)

多功能之(甲基)丙烯酸酯的摻合比可能係在每100重量份數之薄膜形成劑，在0.1與40重量份數間，宜在1與20重量份數間。欲使用於本發明之結合組成物中之薄膜形成劑的數量可在能達到本發明目的之範圍以內變更。它宜係結合組成物的10與98重量%間，更宜在15與96重量%間，甚至更宜在20與90重量%間。

本發明的結合組成物必須含有水來保證結合能力。水宜在經由製造商所製造和分配之組成物的產物中，但是在購買產物後或恰在使用產物前可經由牙醫師和其他使用人加至其中。欲使用於結合組成物中之水亦宜是純水例如蒸餾水，去離子水，透過逆滲透所純化之水等，但是當將組成物在戰地醫院等中使用時，則可能是自來水。看情形，可將它在電場中予以電預處理。欲使用於結合組成物中之水的數量可能在能達到本發明目的之範圍以內變更，但是宜在組成物的1與80重量%間，更宜在10與70重量%間。

若需要，可將水溶性，揮發性有機溶劑添加至本發明之結合組成物中以便擴大組成物中水的溶劑效果。有機溶劑，舉例而言，包括丙酮，甲基-乙基甲酮，甲醇，乙醇，異丙醇等。可單獨或聯合使用一種或多種此等有機溶劑。以乙醇為特佳。有機溶劑的數量宜係結合組成物的1與50重量%間，更佳是在2與40重量%間。

本發明的結合組成物必須含有一種固化劑來保證結合層之結合能力尤其在結合界面中，藉以擴大其結合強度

五、發明說明 (17)

。固化劑可能是通常使用於正常結合組成物中之聚合啟發劑或可能是此類聚合啟發劑與一種聚合促進劑的混合物。聚合啟發劑可能是任何之光聚合啟發劑，熱聚合啟發劑及其混合物。它宜可溶於水中。然而，如果使用不良可溶於水中之聚合啟發劑在其中，則宜將結合組成物予以如此調節以便它不會沉積啟發劑在施加結合組成物至其上之牙組織上或當將它儲存時，不會沉澱啟發劑在其中。

較佳之光聚合啟發劑是 α -雙酮化合物，縮酮化合物，蒽醌化合物，噻噸化合物，苯偶姻烷基醚化合物，醯基磷化氧化合物等。

α -雙酮化合物，舉例而言，包括樟腦醌，苯偶醯，雙乙醯，蒽醌，9,10-菲醌等。縮酮化合物，舉例而言包括苄基二甲基縮酮，苄基二乙縮酮，苄基二(β -苄乙基)縮酮，苄基二(2-甲氧基乙基)縮酮等。蒽醌化合物舉例而言，包括蒽醌， β -甲基蒽醌， β -乙基蒽醌。噻噸化合物，舉例而言，包括2-乙基噻噸，2-氯噻噸，2-羥基-3-(3,4-二甲基)-9-氧代-9H-噻噸烯-2-氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙烷氨化氯等。苯偶姻烷基醚化合物，舉例而言，包括苯偶姻甲醚，苯偶姻乙醚，苯偶姻丙醚等。醯基磷化氧化合物，舉例而言，包括2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基磷化氧，2,6-二甲基苯甲醯二苯基磷化氧，2,6-二甲氧基苯甲醯二苯基磷化氧等。關於此等光聚合啟始劑，特佳者是樟腦醌，苯偶姻和2,4,6-三甲基苯甲

五、發明說明 (18)

醯二苯基麟化氧。

關於熱聚合啟始劑，有效使用者是有機過氧化物，舉例而言包括過氧化二乙醯，過氧(基)酯，過氧化二烷基，過氧縮酮，過氧化酮，氫過氧化物等。過氧化二乙醯舉例而言，包括過氧化苯醯，過氧化2,4-二氯苯醯，過氧化間-甲苯醯等。過氧化酯類舉例而言包括第三·丁基過氧苯甲酸酯，2,5-二甲基-2,5-雙(苯甲醯過氧)己烷，第三·丁基過氧-2-乙基己酸酯等。過氧化二烷基，舉例而言包括過氧化二枯基，過氧化二·第三-丁基，過氧化月桂醯等。過氧縮酮，舉例而言包括，1,1-雙(第三·丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷等。過氧化酮，舉例而言，包括甲基·乙基甲酮過氧化物等。氫過氧化物，舉例而言包括，氫過氧化枯基，氫過氧化第三·丁基等。關於此等熱聚合啟發劑，特佳者是過氧化苯醯。

關於聚合促進劑，較佳者是胺類，亞磺酸及其鹽類等。胺類，舉例而言是芳族第三級胺，脂族第三級胺等。芳族第三級胺，舉例而言，包括N,N-二甲基苯胺，N,N-二甲基-對-甲苯胺，N,N-二乙基-對-甲苯胺，N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺，N,N-二甲基-4-乙基苯胺，N,N-二甲基-4-第三·丁基苯胺，N,N-雙(2-羥乙基)對-甲苯胺，N,N-雙(2-羥乙基)-3,5-二甲基苯胺，N,N-雙(2-羥乙基)-3,4-二甲基苯胺，N,N-雙(2-羥乙基)-4-乙基苯胺，N,N-雙(2-羥乙基)-4-第三·丁基苯胺，N,N-雙(2-羥乙基)-3,5-第三·丁基苯胺，4-二甲胺基苯甲酸乙酯，4-

五、發明說明 (19)

二甲胺基苯甲酸正·丁氧基乙酯，4-二甲胺基苯甲酸(2-甲基丙烯醯氧基)乙酯，4-二甲胺基二苯甲酮等。脂族第三級胺，舉例而言包括三甲胺，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(2-二甲胺基)乙酯，N-甲基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯，N-乙基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯，三乙醇胺單甲基丙烯酸酯，三乙醇胺二甲基丙烯酸酯，三乙醇胺三甲基丙烯酸酯等。

亞磺酸及其鹽類，舉例而言包括苯亞磺酸，苯亞磺酸鈉，苯亞磺酸鉀，苯亞磺酸鈣，苯亞磺酸鋰，甲苯磺酸，甲苯亞磺酸鈉，甲苯亞磺酸鉀，甲苯亞磺酸鈣，甲苯亞磺酸鋰，2,4,6-三甲基苯亞磺酸，2,4,6-三甲基苯亞磺酸鈉，2,4,6-三甲基苯亞磺酸鉀，2,4,6-三乙基苯亞磺酸，2,4,6-三乙基苯亞磺酸鈉，2,4,6-三乙基苯亞磺酸鉀，2,4,6-三異丙基苯亞磺酸，2,4,6-三異丙基苯亞磺酸鈉，2,4,6-三異丙基苯亞磺酸鉀等。關於上述之聚合促進劑，較佳者是胺類例如，N,N-雙(2-羥乙基)-對-甲苯胺，4-二甲胺基苯甲酸乙酯，4-二甲胺基苯甲酸正·丁氧基乙酯等；及亞磺酸之鹽類例如，苯亞磺酸鈉，甲苯亞磺酸鈉，2,4,6-三異丙基苯亞磺酸鈉等。

欲使用於本發明之結合組成物中之固化劑的數量可在能達到本發明目的之範圍以內變更。通常，它可能是結合組成物的0.05至20重量%間，但宜在0.1與20重量%間，更宜在1與10重量%間。添加固化劑至本發明之結

五、發明說明 (20)

合組成物中之方法並未特別界定，只要它達到本發明之目的。舉例而言，如果結合組成物是屬於光聚合之型式的情況，它可能是單一包裝其中含有光聚合啟發劑及聚合促進劑；但是它是屬於雙固化型（其中含有熱聚合啟發劑和聚合促進劑）之情況時，可將它分成兩或數個包裝以便過氧化物和胺或過氧化物和亞磺酸之一種鹽類不應置入一個相同包裝中，為的是保證組成物之儲存穩定性。在使用前可將分別含有結合組成物之組份成份之兩或數個包裝摻合。除此以外，如果將結合組成物兩次或多次施加至將組成物結合至其上之物體表面上之情況，則可採用另外方法。舉例而言，首先將含有聚合啟發劑之一部份的組成物施加至物體上，其後將不含有聚合啟發劑但是單獨含有聚合促進劑之其另外部份施加至其上。這是為了保證將固化劑各成份之混合物遷移至物體的表面上（將結合組成物以該方式兩次施加至其上）。在此情況下，構成經施加至物體上之結合組成物之所有成份之摻合比必須符合本發明之要求。

如上文中之如此述及，本發明的結合組成物必須含有固化劑，而固化劑可能是單獨之聚合啟發劑或聚合啟發劑與聚合促進劑之混合物。該結合組成物宜儘可能快速可固化，因為經施加至物體上之組成物的未經固化之表面層厚度可能較薄。在此實例中將快速可固化之組成物施加至物體上達到經預定程度的情況，其經固化之層可能時時具有所意欲之厚度，可能保護結合界面不受氧作用

五、發明說明 (²¹)

， 氧 可 能 在 其 上 成 為 聚 合 阻 滯 劑 。 其 結 果 是 ， 可 將 結 合 界 面 高 度 聚 合 。 因 此 之 故 ， 供 使 用 於 本 發 明 中 之 聚 合 啟 發 劑 宜 是 光 聚 合 啟 發 劑 ， 因 為 它 能 容 易 且 快 速 聚 合 結 合 組 成 物 並 保 證 其 儲 存 穩 定 性 。 在 吸 收 光 後 ， 光 聚 合 啟 發 劑 得 到 能 量 而 形 成 活 性 自 由 基 ， 通 常 將 它 與 促 進 自 由 基 形 成 之 聚 合 促 進 劑 相 聯 合 。 看 情 形 ， 可 將 此 光 聚 合 啟 發 劑 另 外 與 一 種 熱 聚 合 啟 發 劑 聯 合 而 聯 合 體 在 本 發 明 中 係 有 效 。 本 發 明 的 結 合 組 成 物 宜 是 光 可 聚 合 之 一 液 體 結 合 組 成 物 其 形 式 是 單 一 包 裝 其 中 含 有 所 有 必 須 之 組 份 成 分 。 然 而 ， 雖 然 並 不 意 欲 ， 但 是 當 儲 存 時 ， 此 等 單 一 包 裝 中 組 成 物 的 活 性 成 份 可 能 遭 受 降 解 或 聚 合 。 為 了 防 止 此 現 象 ， 可 將 組 成 物 的 組 份 成 分 分 成 兩 或 數 個 部 份 ， 及 將 許 多 部 份 分 開 包 裝 和 儲 存 在 不 同 包 裝 中 。 關 於 其 使 用 ， 可 將 自 個 別 包 裝 中 取 出 之 許 多 部 份 順 序 施 加 至 一 個 且 相 同 物 體 上 ； 或 恰 在 使 用 前 ， 可 將 彼 等 摻 合 成 為 一 種 混 合 物 。

另 外 ， 本 發 明 的 結 合 組 成 物 宜 含 有 一 種 成 形 保 持 劑 。 關 於 此 ， 該 成 形 保 持 層 充 作 控 制 組 成 物 的 結 合 層 之 厚 度 。 特 別 ， 它 加 固 結 合 層 並 保 證 結 合 層 的 所 需 要 厚 度 。 因 此 之 故 ， 可 能 防 止 結 合 界 面 中 之 聚 合 失 敗 (可 能 係 由 空 氣 中 之 氧 所 造 成) 並 可 將 結 合 之 界 面 順 暢 聚 合 和 固 化 而 保 證 增 加 經 固 化 之 結 合 層 的 結 合 強 度 。 就 大 體 而 論 ， 將 結 合 層 的 厚 度 控 制 在 20 與 300 微 米 間 ， 宜 大 約 在 20 與 100 微 米 間 。

五、發明說明 (22)

修正
補充
95年10月23日

關於其形態學，欲使用於本發明中之成形保持劑未予特別界定而可能是任何的粒狀平板狀，片狀，纖維狀或多孔形態。鑒於其可操縱性，成形保持劑宜是粒狀者。將疏水性可聚合之組成物，舉例而言，一種牙科復原複合樹脂等另外施加至已施加結合組成物至其上之位置上以便使它復原。因此之故，需要將成形保持劑用矽烷偶合劑等處理以便改良其與複合樹脂等之相容性。關於其大小，需要：成形保持劑並不非常精細而達到可能增加結合組成物黏度之程度。微觀上，需要，成形保持劑的粒子大到如此程度以便液體組份可能沿著彼等而自由移動但是彼等其本身幾乎不移動而增加結合組成物之黏度。舉例而言，成形保持劑可具有自 1 至 300 微米的平均粒子大小，宜自 3 至 100 微米，更宜自 5 至 80 微米。

成形保持劑，舉例而言，包括矽氣球，玻璃氣球，短玻璃纖維，空心玻璃纖維片件，玻璃珠，玻璃粉，各種天然礦物粉末，各種經交聯之聚合物的珠和絮片，含有此等無機物質之有機／無機複合材料，和經交聯之聚合物等。關於此等成形保持劑，較佳者是經交聯之聚合物因為彼等不會通過沉澱或聚集而固化在結合組成物中且其比重可能與結合組成物者幾乎相同。經交聯之聚合物可能是舉例而言，通過懸浮或乳化共共聚上述之單功能(甲基)丙烯酸酯和多功能(甲基)丙烯酸酯予以製成之粒狀者。當與包含具有酸基團之可聚合化合物，薄膜形成劑，有機溶劑等之結合組成物混合時，可使經交聯之聚

五、發明說明 (²³)

合物膨脹。就大體而論，此等成份中經交聯聚合物的膨脹程度可能至多100%。

可能使用於本發明的結合組成物中之成形保持劑數量可能在0.5與20重量%間，宜在1與10重量%間。

經採用於本文中用以防止成形保持劑聚集和固化於容器中之方法未予特別界定。舉例而言，可將硬球，圓柱形或橢圓形板塊等置入藏置結合組成物之容器中並在使用組成物前，將容器振盪而攪動內含物。以此種方法，可略而不計欲使用之成形保持劑的比重而無問題。

如上文所述，本發明結合組成物之組份成分的摻合比較佳具體實施例是如此之摻合比，就是使組成物包含自1至50重量%之具有酸基團之可聚合化合物，自10至96重量%之水溶性薄膜形成劑，自1至80重量%的水及自0.1至20重量%之固化劑，或包含自1至50重量%之具有酸基團之可聚合化合物，自10至96重量%之水溶性薄膜形成劑，自1至80重量%之水，自0.1至20重量%之固化劑及自0.5至20重量%之成形保持劑。若需要，可添加一般使用於通常結合組成物中之添加劑至本發明之結合組成物中，舉例而言，顏料或染料（供區別用），黏度改良劑（以便達到最適宜黏度）及其他者，只要彼等對於組成物不具有任何負面影響。本發明將參照下列實例予以更具體敘述。然而，此等實例並無意欲限制本發明之範圍。各實例中所採用之用以測量所製備之樣品性質之方法敘述如下。

五、發明說明(24)

實例

測量 pH 值：

將以重量計之 1 份之欲予測量之酸與以重量計 99 份之蒸餾水混合，所產生之混合物的 pH 值用 pH 計 (Iuchi 氏 pH 計) 測量。

測量酸的鈣鹽在水中之溶解度：

將欲予測量之酸 (0.21 毫莫耳 (一元酸) 0.105 毫莫耳 (二酸)) 和蒸餾水 (1 毫升) 置入 20 毫升試管中，並在其中攪拌歷 10 分鐘以便將酸溶解入水中。其次，將粉狀碳酸鈣 (0.1 毫莫耳) 加進該試管中並在室溫下攪拌歷 10 分鐘以便使它與酸起反應。巨觀檢驗所產生之溶液是否它係透明或混濁。透明溶液中鈣鹽的溶解度是高於 0.1M/L 並將該酸標記成 "×"。

將 9 毫升之蒸餾水另外加至試管中之混濁溶液中並在室溫下攪拌歷 30 分鐘。將此溶液再度巨觀檢驗。當在此狀況下它產生透明溶液時，鈣鹽之溶解度係在 0.01 與 0.1 M/L 間並將該酸標記成 "△"。當在此狀況下它仍是混濁時，鈣鹽的溶解度係低於 0.01M/L，並將該酸標記成 "○"。如果將所試驗之酸鈣鹽之溶解度數字上表示之情況，則預備具有適當容量之許多試管及在其中重複如上之過程。製備具有不同濃度之鹽類溶液，將彼等巨觀檢驗來定量測定鹽類之溶解度。

測量酸的鈣鹽在薄膜形成劑中之溶解度：

將欲予測量之酸 (0.21 毫莫耳 (一元酸) 0.105 毫莫耳

五、發明說明⁽²⁵⁾

(二酸))和蒸餾水(1毫升)置入20毫升試管中，並在其中攪拌歷10分鐘以便將酸溶解入水中。其次，將粉狀碳酸鈣(0.1毫莫耳)加進該試管中並在室溫下攪拌歷10分鐘以便使它與酸起反應而產生鈣鹽。其次將所產生之溶液在60℃下於乾燥器乾燥歷16小時而除去水，將1毫升之薄膜形成劑加至所產生之殘渣中。將此在室溫下攪拌歷30分鐘，並將所產生之溶液巨觀檢驗：是否它是透明或混濁。透明溶液中鈣鹽的溶解度是高於0.1M/L並將該酸標記成"×"。

將9毫升之薄膜形成劑另外加至試管中之混濁溶液中並在室溫下攪拌歷30分鐘。將此溶液再度巨觀檢驗。當在此狀況下它產生透明溶液時，鈣鹽之溶解度係在0.01與0.1M/L間並將該酸標記成"△"。當在此狀況下它仍是混濁時，鈣鹽之溶解度係低於0.01M/L，並將該酸標記成"○"。關於容易可供利用之酸類的鈣鹽，例如氯化鈣，硝酸鈣和其他者，彼等並非以如上之方式予以產生而是使用商業上產物來測量其溶解度。

測量對於牛齒之琺瑯質或象牙質之結合強度：

使用牛，頷顎的中央門齒(愈大愈好)作為目標，將欲予試驗之結合組成物結合至其上。首先將面對嘴唇之門齒中央用防水之砂紙#320摩擦，最後用#1000砂紙摩擦而造成平坦表面在琺瑯質部份中或在象牙質部份中。將具有一個圓形孔(直徑：3毫米)之修補膠帶(來自3M)黏附在中央之琺瑯質或象牙質中經如此顯露之平

五、發明說明(26)

坦表面上，經由它，界定施加結合組成物至其上之琺瑯質或象牙質的區域。關於本文中欲予試驗之每一結合組成物，製備 14 份牛齒樣品。

結合試驗予以實施如下：在溫和氣流正流動的情況下之一個位置中（環繞通風室之入口），將欲予試驗之結合組成物完全施加至牛齒樣品的經暴露之琺瑯質或象牙質表面上（其所形成之層是大約 500 微米厚），並如此處理歷 60 秒。其次，將此樣品暴露於溫和空氣吹動下以便將水和其他揮發性成份移除達如此程度：保持象牙質上之結合組成物之表面有光澤。其次，將此樣品暴露於來自牙科光發射器（Ushio 電氣公司之 Litel2）之可見光下歷 20 秒，並將光可聚合之牙科複合樹脂，clearfill 光學公司 SC（來自 Kuraray，此係供修補齲齒用）施加在其上而形成數 mm 厚之一層在其上。然後，將此輕壓向經重疊在其上之載玻片。在該狀況下，將它再次暴光於如上述來自相同光發射器之光下歷 20 秒以便將複合樹脂固化。將具有 5 毫米直徑之 SUS-304 不銹鋼桿之一終端（將其其他端穿孔以便可將一支銷配合入其中及一夾具來測量經配合至該銷之結合樣品的抗拉強度）附著至垂直於樣品的琺瑯質或象牙質表面之結合表面上，係經由在其中間之牙科用樹脂膠合劑（Kuraray 氏 Panavia 21）而黏附。在此狀況下，將樣品儲存在 37°C 水中歷 2 小時。使經如此製成之一組中 14 個樣品的七個歷經抗拉試驗，關於此試驗使用一具 Instron 通用試驗機。試驗中之

五、發明說明(²⁷)

十字頭速率是 2 毫米 / 分。平均所獲得之七數據中五數據，（最高與最低數據除外），所平均之數值指示：該組中樣品的結合強度。

測量結合耐久性：

將仍在水中之上文中所製備之其餘七個樣品照原樣儲存在 50°C 下之恆溫器水槽中歷一個月。使將如此儲存之樣品歷經如上述之相同抗拉試驗來測量其結合強度。所獲得之數據顯示各樣品之結合耐久性。

本文中所使用之縮寫的意義予以敘述如下。

HEMA： 甲基丙烯酸經乙酯

HPMA： 甲基丙烯酸經丙酯

GLM： 甘油甲基丙烯酸酯

PE-200-0H： 聚乙二醇 200 之單甲基丙烯酸酯

PE-200-OMe： 甲氧基聚乙二醇 200 之甲基丙烯酸酯

PE-200-OMR 聚乙二醇 200 之二甲基丙烯酸酯

HO-4ED： 乙二醇四聚物或五聚物之單甲基丙烯酸酯

3G： 乙二醇三聚物之二甲基丙烯酸酯

9G： 乙二醇九聚物之二甲基丙烯酸酯

14G： 乙二醇十四聚物之二甲基丙烯酸酯

BMHPE： 1,2-雙(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)

乙烷

PMEP： 磷酸苯基-2-甲基丙烯醯氧基乙酯

2MEP： 磷酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯

8MOP： 磷酸 8-甲基丙烯醯氧基辛酯

五、發明說明 (28)

9MNP: 磷酸 9-甲基丙烯醯氧基壬酯

10MDP: 磷酸 10-甲基丙烯醯氧基癸酯

12MLP: 磷酸 12-甲基丙烯醯氧基十二(烷)酯

MRA: 甲基丙烯酸

TSA: 對-甲苯磺酸

BiS-GMA 2,2-雙[4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)
苯基]丙烷

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

TMTA: 三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

UDMA: [2,2(4),4-三甲基六亞甲基雙(2-胺基甲醯氧基
乙基)]-一甲基丙烯酸酯

參考實例(薄膜形成劑之溶解度)

將大約 1 克的下表 1 中所示之薄膜形成劑計量入 5 毫升玻璃瓶中及將生理學上食鹽溶液(其重量與薄膜形成劑者相同)置入該玻璃瓶中並在室溫下振盪歷 20 秒。巨觀檢驗所產生之混合物,關於是否它可能是一種均勻溶液,所獲得之結果列於表 1 中。

五、發明說明 (29)

表 1

薄膜形成劑	溶解度	薄膜形成劑	摻合比 (重量%)	溶解度
HEMA	溶解	HEMA/BMHPE	50/50	不溶
HPMA	不溶	HEMA/BMHPE	60/40	溶解
GLM	溶解	HEMA/BMHPE	70/30	溶解
PE-200-OH	溶解	HEMA/3G	90/10	溶解
PE-200-OMe	不溶	HEMA/9G	23/77	溶解
PE-200-OMR	不溶	HEMA/9G	50/50	溶解
HO-4ED	溶解	GLM/9G	23/77	溶解
9G	不溶	GLM/9G	50/50	溶解
14G	溶解			
BMHPE	不溶			

實例 1 至 6 ， 比較例 1 至 8：

使用下表 2 中所示之各種酸。製備結合組成物其中包含 10 重量份數之酸， 50 重量份數之薄膜形成劑（係由 90 重量份數之 HEMA 和 10 重量份數之 BMHPE 所組成）， 40 重量份數之水蒸餾水， 0.5 重量份數之樟腦醜 0.5 重量份數之 N,N-二甲胺基二苯甲酮和 0.5 重量份數之 2,4,6-三甲基苯醌二苯基氧化磷，而其結合強度和結合耐久性係根據上述方法測量。所獲得之數據示於表 2 中。在結

五、發明說明 (30)

合強度試驗中，比較例 1 至 8 之結合樣品在牛齒與結合層間之界面上剝離；但是在實例 1 至 6 之結合樣品中，數個牛齒破裂。特別，實例 3 至 6 之幾乎所有結合樣品顯示內聚失敗而具有結合之牛齒破裂。

自所獲得之結果，應了解者：含有具有酸基團之可聚合化合物之結合組成物（其中鈣鹽在水中和在組成物中之薄膜形成劑中的溶解度是小於 0.01M/L（此乃意指：鈣鹽不溶於兩者中）），均具有極高結合強度和極佳結合耐久性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 ()

31

表2

	酸之型式	酸之pH值	酸之鈣鹽		結合強度 (MPa)	結合耐久性 (MPa)
			水中之 溶解度	薄膜形成劑 中之溶解度		
實例1	PMEP	1.7	○	○	15.3	12.9
實例2	2MEP	1.7	○	○	15.1	9.4
實例3	8MOP	2.2	○	○	18.2	14.0
實例4	9MNP	2.2	○	○	17.9	14.2
實例5	10MDP	2.3	○	○	18.6	15.8
實例6	12MLP	2.3	○	○	18.0	15.5
比較例1	MRA	2.9	×	○	9.8	4.4
比較例2	鹽酸	0.9	×	○	10.2	5.0
比較例3	硝酸	0.9	×	○	12.5	6.2
比較例4	TSA	1.4	×	○	12.7	7.0
比較例5	磷酸	1.6	○	○	5.5	-
比較例6	草酸	1.3	○	○	4.2	-
比較例7	硫酸	1.1	×	○	3.7	-
比較例8	檸檬酸	1.6	×	○	4.7	-

五、發明說明 (32)

實例 7 至 10:

使用下表 3 中所示之各種酸。製備結合組成物其中包含 5 重量份數之酸，30 重量份數之薄膜形成劑（係由 65 重量份數之 HEMA 和 30 重量份數之 BMHPE 和 5 重量份數之 Bis-GMA 所組成），30 重量份數之蒸餾水，35 重量份數之乙醇，0.3 重量份數之樟腦醌，0.3 重量份數之 N,N-二甲胺基二苯甲酮，0.3 重量份數之 2,4,6-三甲基苯醌二苯基氧化膦及 2 重量份數之熔凝石英玻璃的粒子（此等係經由研磨熔凝石英玻璃的固體成為不大於 25 微米大小之粒子，通過沈澱自其中移除細粉末及用矽烷偶合劑處理彼等，它具有 10 微米的平均粒子大小）。恰在使用前，將此等充分振盪，而其結合強度和結合耐久性係根據上述方法測量。所獲得之數據示於表 3 中。所有結合樣品的結合強度和結合耐久性係至少 16 MPa。幾乎所有之樣品顯示內聚失敗附有結合之牛齒破裂。自所獲得之結果，應了解者：另外含有成形保持劑之結合組成物具有更增加之結合強度和更穩定之結合耐久性。

五、發明說明()

33

表3

	酸之型式	酸之pH值	酸之鈣鹽		結合強度 (MPa)	結合耐久性 (MPa)
			水中之 溶解度	薄膜形成劑 中之溶解度		
實例7	8MOP	2.2	○	○	19.3	16.0
實例8	9MNP	2.2	○	○	18.5	16.1
實例9	10MDP	2.3	○	○	18.6	17.6
實例10	12MLP	2.3	○	○	19.0	18.5

實例 11 至 15：

將包含下列化合物之混合物：10重量份數之磷酸 10-甲基丙烯醯氧基癸酯（其鈣鹽的水中溶解度是 0.0003M/L 而其在本文中所使用之薄膜形成劑中之溶解度是 0.0001 M/L，後者係使用 ICP 之光源，透過發射光譜術而獲得），30重量份數之薄膜形成劑（係由 65重量% 之 HEMA，30重量% 之 BMHPE 和 5 重量% 之 Bis-GMA 所組成），30重量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

34

份數之蒸餾水，0.3 重量份數之樟腦醜，0.3 重量份數之 N,N-二甲胺基苯甲酸(2-甲基丙烯醜氧基)乙酯及 30 重量份數之乙醇者與 5 重量份數之表 4 中所列之成形保持劑混合而製成結合組成物。恰在使用前，將此等充分振盪，其結合強度和結合耐久性係根據上述方法測量。所獲得之數據示於表 4 中。自所獲得之結果，應了解者：此等實例之結合組成物均具有極高結合強度和結合耐久性，像實例 7 至 10 者。

表 4

	成形保持劑		結合強度 (MPa)	結合耐久性 (MPa)
	粒子大小 (μm)	材料		
實例 11	35	空心硼矽酸鹽玻璃 ¹⁾	20.7	18.6
實例 12	50	用於砂噴之礬土 ²⁾	21.2	18.1
實例 13	60	塑膠球 ³⁾	17.5	17.1
實例 14	15	有機複合填料 ⁴⁾	17.1	16.0
實例 15	玻璃布 ⁵⁾		18.8	18.0

五、發明說明 (35)

- 1) 富士之玻璃氣球 S-35
- 2) Jelenco's product 公司之產物
- 3) Negami Kogyo's TM-150 (MMA/TMTA)
- 4) Kuraray's UDMA/3G/Aerosil OX-50-30/10/60
- 5) 將具有 10 μ m 纖維直徑之玻璃纖維的針織薄片切割而產生具有 3 毫米直徑之圓片。

實例 16

將 3 克的其大小為 35 微米之經矽烷處理之空心硼矽酸鹽玻璃添加至 97 克之混合物 (其包含 5 重量份數之 4-甲基丙烯酸 氧基乙氧基羰基酸, 45 重量份數之 HEMA, 10 重量份數之 BMHPE, 20 重量份數之蒸餾水, 20 重量份數之乙醇, 0.5 重量份數之樟腦醌及 0.3 重量份數之 N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯並充分混合而製成結合組成物。其結合強度和結合耐久性係根據上述方法測量, 各自是 16.7 MPa 和 15.0 MPa。

比較例 9 至 12:

除去下列情形以外, 結合組成物以與實例 5 中之相同方式予以製備: 僅省略酸 (比較例 9), 僅省略薄膜形成劑 (比較例 10), 僅省略水 (比較例 11) 及僅省略固化劑 (比較例 12)。其結合強度和結合耐久性係根據與實例 5 中相同方法測量。所獲得之數據示於表 5 中。自此等數據, 應了解者: 不含有酸之組成物不具黏附性而不含薄膜形成劑, 水和固化劑任一者之組成物則具有不良之結合強度和不良結合耐久性。

五、發明說明 (36)

表 5

	結合強度 (MPa)	結合耐久性 (MPa)
比較例 9	0	0
比較例 10	6.5	4.5
比較例 11	9.0	3.6
比較例 12	12.2	8.0

實例 17 , 比較例 13, 14

將實例 9 的結合組成物對於已用酸予以蝕刻之牛齒的琺瑯質或象牙質的結合強度和結合耐久性與未使用酸予以蝕刻之牛齒的琺瑯質或象牙質之結合強度和結合耐久性比較。關於前者，將牛齒以下述之方式蝕刻。所獲得之數據列入表 6 中。(為了參考，實例 9 之數據亦列入表 6 中)。為了蝕刻牛牙，將商業上可供應之磷酸蝕刻劑 (Kuraray 公司之 K 蝕刻劑；38% 磷酸水溶液) 施加至已經施加結合組成物之每一牛牙的表面上，並保持在室溫下歷 30 秒。其次，將每一牛牙的經處理之表面用流動水洗滌歷 30 秒，然後暴露於清潔壓縮空氣中，藉此，將水吹去並將表面乾燥。自數據，應了解者：本發明結

五、發明說明 (37)

合組成物對於未經蝕刻之物體的結合強度和結合耐久性係在與經磷酸蝕刻之物體者相同之水準。此現象支持本發明結合組成物甚至對於未經蝕刻之物體的優良結合能力。

表 6

	處理之狀況	結合強度 (MPa)	結合耐久性 (MPa)
實例 9	牛象牙質未蝕刻	18.6	17.6
比較例 13	牛象牙質予以蝕刻	18.3	17.0
實例 12	牛珮瑯質未蝕刻	21.2	17.7
比較例 14	牛珮瑯質予以蝕刻	19.0	17.8

實例 18

根據上文中所採用之用於製備牙齒樣品以便測量經施加至其上之結合組成物的結合強度之方法，將牛齒拋光而製成具有顯露之象牙質的牙齒樣品。將一部份的經拋光之象牙質表面用清漆 (Kuraray公司之保護清漆) 遮

五、發明說明 (38)

蓋並將實例 5 之結合組成物施加至樣品上來廣泛覆蓋經遮蓋和未經遮蓋之區域。然後留置歷 60 秒，其後暴露於空氣流中來蒸發組成物的揮發性組份。其次，將一種可聚合之樹脂（Kuraray 公司之坑和裂縫密封劑，Teethmate F1）施加至其上而形成厚膜在其上，並暴露於光下而使樹脂固化。將經如此處理之牛牙樣品切成兩份（其中均含有經遮蓋部份和未經遮蓋部份）並拋光。使用電子顯微鏡（日立公司 S-510）觀察每一份之截面。其結果是，發現大約 0.5 微米之水平差在經遮蓋部份與未經遮蓋部份之間，此現象指示：結合組成物溶解牙樣品的象牙質。

在另一方面，將實例 5 之結合組成物施加至具有顯露象牙質之經拋光之牛牙樣品的表面上而形成一厚膜在其上。在留置厚膜歷 1 分鐘後，將結合組成物之粗製產物經由使用微注射器自樣品中收集並測量其 pH 值。所收集之產物的 pH 值高於未使用之組成物者約 0.7。自此，應了解者：結合組成物的酸成份與牙齒起反應而形成其鈣鹽，因此中和了組成物之產物。此現象支持本發明結合組成物之自行蝕刻能力。

實例 19，比較例 15

將兩滴的實例 1 之結合組成物置入一試管中，將溶劑（水）經由將空氣吹至其中而移除。將此件暴露於來自與實例 1 中所使用者相同光發射器之光中，立即它產生聚合熱。因此，它極速固化。為了比較，以相同形式試驗日本特許公開專利申請案第 45510/1985 的實例 2 之兩液

五、發明說明 (39)

體型結合組成物。簡言之，將一滴的液體 D 和一滴的液體 B 在試管中混合，將溶劑經由將空氣吹至其中而移除。當留置在 23℃ 下時，監測試管之溫度改變係經由以 10 秒之正規間隔用手指觸摸它。在 30 至 40 秒後，它產生熱且開始聚合。

如上文參照其具體實施例詳細所述，本發明之結合組成物包含一種具有酸基團之可聚合化合物，一種水溶性薄膜形成劑，水，和一種固化劑，其中酸的鈣鹽不溶於水中及不溶於薄膜形成劑，而薄膜形成劑是一種可聚合之化合物且與生理學上鹽溶液可互溶。因此之故，該結合組成物其本身具有自行蝕刻性的功能，而當使用於牙科治療時，它不需要任何預處理包括用磷酸等之蝕刻處理及牙齒之打底劑處理。關於將它施加至其上之牙齒，該結合組成物具有高結合強度和良好結合耐久性，且其結合強度穩定持續歷長久時間。

如果將成形保持劑添加至結合組成物之情況，則大為增加組成物的結合層之強度，且另外，結合層可保證所需要之厚度。因此之故，可防止結合界面中之聚合失敗（可能由於空氣中之氧所造成）並可將結合界面順暢聚合和固化而保證增加和穩定經固化之結合層的結合強度。

另外，如上文中如此所述及，使用本發明的結合組成物之牙科治療不需要蝕刻處理或打底劑處理。因此之故，該結合組成物減少牙醫師與治療相關之人工並縮短治療時間。另外，可縮短病患必須張開口之時間，且可能

五、發明說明(40)

減少病患之疼痛。因此，本發明之結合組成物在牙科治療方面有效。

雖然本發明已詳細並參照其特定具體實施例而敘述，但是精於該項技藝之人士，顯然可見：只要不脫離本發明之要旨和範圍，可作成各種改變和變型。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

適用於牙齒組織之結合組成物

本發明提供者是結合組成物，不需要任何預處理例如酸蝕刻處理或打底處理，此組成物顯示高起始結合強度和良好結合耐久性。它包含一種具有酸基團之可聚合化合物，一種水溶性薄膜形成劑，水，和一種固化劑的混合物，其中酸之鈣鹽不溶於水中，而薄膜形成劑是一種可聚合之化合物且與生理學上食鹽溶液可互溶。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱: BONDING COMPOSITION SUITABLE TO)
TOOTH TISSUE

Provided is a bonding composition which, not requiring any pre-treatment such as acid-etching treatment or priming treatment, exhibits high initial bonding strength and good bonding durability. It comprises a mixture of an acid group-having polymerizable compound, a water-soluble film-forming agent, water, and a curing agent, in which the calcium salt of the acid is insoluble in water, and the film-forming agent is a polymerizable compound and is miscible with a physiological saline solution.

修正
補充 本96年2月7日

六、申請專利範圍

第 89108216 號「適用於牙齒組織之結合組成物」專利案

(2007 年 2 月 7 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種適用於牙齒組織之結合組成物，此組成物包含下列各化合物之混合物：

0.1 至 50 重量%之具有酸基團之可聚合化合物，其中具有酸基團之可聚合化合物是具有磷酸殘基在分子中之乙烯基化合物，及酸之鈣鹽係不溶於水中；

10 至 98 重量%之水溶性薄膜形成劑，其中薄膜形成劑是一種可聚合之化合物，其包含甲基丙烯酸 2- 羥乙酯作為主要成份、且與生理食鹽溶液可互溶；

1 至 80 重量%之水，和

0.05 至 20 重量%之固化劑，其中固化劑是一種光聚合啓發劑或光聚合啓發劑與聚合促進劑的混合物；以及

0.5 至 20 重量%之成形保持劑，其具有 1 至 300 微米的平均粒子大小，且包括選自下列所構成之族群中之至少一者：砂氣球、玻璃氣球、短玻璃纖維、空心玻璃纖維片件、玻璃珠、玻璃粉、各種天然礦物粉末、各種經交聯之聚合物的珠和絮片、含有此等無機物質之有機 / 無機複合材料、和經交聯之聚合物；

六、申請專利範圍

且酸基團之可聚合化合物、水溶性薄膜形成劑、水、固化劑和成形保持劑之總和為 100 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之結合組成物，其中具有酸基團之可聚合化合物之 1 重量% 水溶液的 pH 值係在 1.8 與 2.5 間。
3. 如申請專利範圍第 1 項之結合組成物，其是單一液體型，快速可固化之結合組成物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之結合組成物，其中該成形保持劑係經交聯之聚合物粒子。