



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011182.9

[43] 公开日 2005 年 6 月 1 日

[11] 公开号 CN 1621096A

[22] 申请日 2004. 10. 26

[21] 申请号 200410011182.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 徐经纬 张玮 姜涛

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 一种湿性粘合剂及制备方法

[57] 摘要

一种湿性粘合剂，按质量百分数计，由：40 - 65%的不饱和基团高分子单体化合物、30 - 55%的溶剂、1 - 10%的联合催化剂和 0.01 - 2.5%的引发剂组成；其中的不饱和基团高分子单体化合物是由 1 - 10%的星型超枝化聚酯单体、1 - 10%的二期戊四醇五丙烯酸酯、5 - 35%的氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯，以及 10 - 25%的 2 - 羟乙基甲基丙烯酸甲酯组成。制备方法为，按比例将各单体化合物依次加入到溶剂中，搅拌后再依次加入联合催化剂和引发剂，搅拌均匀得湿性粘合剂。

1. 一种湿性粘合剂，按质量百分数计，由：40-65%的不饱和基团高分子单体化合物、30-55%的溶剂和 0.01-2.5%的引发剂组成；其特征在于，其中的不饱和基团高分子单体化合物是由 1-10%的星型超枝化聚酯单体、5-35%的氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯和 10-25%的 2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯组成。

2. 如权利要求 1 所述的湿性粘合剂，其特征在于，还包含由 N,N-二甲基对甲苯胺和 N,N-二甲基对甲苯醛组成，质量百分数 1-10%的联合催化剂。

3. 一种制备如权利要求 1 或 2 所述湿性粘合剂的方法，室温下，按比例将 2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯、氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯和星型超枝化聚酯单体依次加入到溶剂中，搅拌后加入引发剂，搅拌均匀得湿性粘合剂。

4. 如权利要求 3 的制备方法，其特征在于，加入引发剂时还加入含 N,N-二甲基对甲苯胺和 N,N-二甲基对甲苯醛联合催化剂。

一种湿性粘合剂及制备方法

技术领域

本发明涉及一种湿性粘合剂，尤其适用于口腔牙齿龋洞修复的湿性粘合剂。本发明还涉及该湿性粘合剂的制备方法。

背景技术

湿性粘合剂是一种用于口腔龋洞的修复材料。主要的生产厂家有美国的 Dentsply 和 3M 等公司。其组成包括单体系统，溶剂系统和引发系统。其产品的剪切强度一般都在 10Mpa 以上。

单体系统通常由含有不饱和基团高分子单体，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或者具有芳环的不饱和单体等组成。单体中至少有一种单体带有极性基团。极性基团的作用是使单体对牙本质和牙釉质有良好的亲和力，这样单体能够渗透到牙本质和（或）牙釉质的表面，使粘合剂根植于牙本质的细管中，或者与胶原及矿物质形成某些化学作用，例如氢键或者络合作用等，从而使粘合剂牢牢的附在牙齿的表面。单体的不饱和基团与其他充填材料共聚，这样将修复材料和牙齿结合成为整体。目前较多用的单体有甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、二季戊四醇五丙烯酸酯、氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯（UDMA）等。

溶剂能够帮助粘合剂成分在牙齿表面平铺开并且渗透入其中，因此一般要求为挥发性强或者可以与水互溶的溶剂，目前常见的有含

有 2 至 4 个碳原子的脂肪族醇、酮类等，而丙酮因其具有较好的挥发性及与水互溶的特性在目前为最常用的溶剂。

引发系统的作用是在光（UV 光，可见光或激光）照的情况下引发粘合剂单体成分的聚合反应。用作光聚合反应的引发系统通常为那些单一的或者联羧基的化合物例如苯甲酮、安息香胶及其衍生物，特别是 2-甲氧基-1, 2-二苯基乙醛；联苯酰及其衍生物；其他的联羧基化合物，例如联羧基，2, 3-二羟基戊烷；醌类也可以应用为光引发剂，例如萘醌等，但目前应用较为广泛的为樟脑醌。

有些情况下，还可以在粘合剂体系中引入联合催化剂又有称其为“加速剂”，该成分能够加快聚合反应的速度。通常使用的加速剂有胺类，例如对甲基苯胺，N, N-二甲基对甲苯胺等。

尽管目前的黏合剂在临床上取得了很大的成功，但仍然有必要在提高粘结强度和增强抗水解性等方面进行进一步的改进和提高。聚合后的粘合剂是否能够形成交联结构，是影响粘结强度和抗水解性的重要因素。大多数的粘合剂都至少含有一种单体，该单体含有二到五个不饱和基团，例如 Dentsply 公司的粘合剂含有二季戊四醇五丙烯酸酯单体的衍生物，该化合物含有五个不饱和基团，聚合后就能够形成交联从而增加粘结强度和抗水解性。如果粘合剂含有一种带有十个以上不饱和基团的大分子，在聚合后就能够形成高度交联的体系，则整个修复材料就能够很好的成为一体，其粘结强度和抗水解性能都会得到提高。

发明内容

本发明的目的在于提供一种湿性粘合剂，本发明的湿性粘合剂具有较高的剪切粘结强度；

本发明的另一目的在于提供上述粘合剂的制备方法。

为了达到上述目的，本发明提供的湿性粘合剂中采用星型超枝化聚酯单体，该化合物为含有十个以上不饱和基团，聚合后能够与其他的修复材料形成高度的三维交联结构，同时拥有多个羟基，因此具有较好的亲水性，而且更加容易与牙齿的重要成分-羟基磷灰石发生反应增强粘结强度。同时因为该单体由于分子量、空间结构比较大，因此能够增强粘合剂的稳定性。另外该单体化合物成分价格低廉，容易购买，这使得该粘合剂的生产成本大大降低。同时本发明所需成分简单易得，方便使用并且无论是对于牙本质还是牙釉质都具有较高的粘结强度。

本发明提供的湿性粘合剂其成分及其配比为：

A) 单体系统的质量百分数为 40—65%；

单体系统通常由含有不饱和基团高分子单体，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或者具有芳环的不饱和单体等组成。更加具体的说由 1-10% 的星型超枝化聚酯单体，1-10% 的 2-季戊四醇五丙烯酸酯，5-35% 的氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯，10-25% 的 2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯组成。

B) 溶剂系统的质量百分数为 30-55%，本发明优选丙酮；

C) 引发系统的质量百分数为 0.01-2.5%，本发明优选樟脑醌；

D) 选择性的添加成分质量百分数为 1-10%，本发明优选 1-5% 的 N, N-

二甲基对甲苯胺和 1-5%N, N-二甲基对甲苯醛。

本发明的制备方法是：室温下，按比例将 2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯、氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯和星型超枝化聚酯单体依次加入到溶剂中，搅拌，再依次加入联合催化剂和引发剂，搅拌均匀得湿性粘合剂。

本发明制备的粘合剂采用通用的方法评价其剪切强度，其通用方法的步骤为：

将外科拔除无龋坏第三磨牙保存在 10%福尔马林溶液中，时间不超过 3 个月。将保存的牙齿，用自凝塑料（上海齿科材料厂）固定在聚乙烯塑料管（4×3.5cm）中，将牙冠暴露外边，用慢速锯（Buehler）垂直于牙长轴将牙釉质部分切除，暴露牙本质，抛光机（湖南益阳宏达机器实业有限公司）在 600 目碳化硅砂纸喷水下抛光 30 秒。通过聚乙烯塑料管圆心呈十字状在牙管周围标记四个点。同时在水溶性胶囊周围标记 4 个点，并且相对的两点连线通过圆心。用 37%磷酸酸蚀经过预处理过的牙齿 15 秒，纯净水冲洗 30 秒，用棉球擦去牙齿表面多余水分，保持牙本质表面湿润，涂 2 遍粘结剂，气枪轻吹 10 秒，光固化灯照射 20 秒，将光固化复合树脂 Composan LCM（德国）填满胶囊，放于涂完粘接剂的牙面上，水溶性胶囊（Torpac）的四个点与聚乙烯管的四个点相对，用光固化机（杭州新亚）在四个标记点和胶囊顶部分别光照 20 秒。此过程完成后，将所有牙齿样本放入 37 摄氏度水浴。24 小时后取出进行剪切强度测试，在常温条件下采用万能材料测试仪（Instron 1121），以 1mm/s 的拉伸速度对粘接试件持续

加力，记录试件破坏时的最大抗张强度。

具体实施方式

需要说明的是，本发明采用的所有材料均为公知产品，其中所用的星型超枝化聚酯单体由中国科技大学提供，该化合物的化学式为：C233H2800140，其他化合物可以从Aldrich公司购买。

实施例 1：

湿性粘合剂的配比为：

组分	含量 (%)
星型超枝化聚酯单体	2
氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯	30
2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯	20
N, N-二甲基对甲苯胺	1
N, N-二甲基对甲苯醛	1
樟脑醌	0.5
丙酮	45.5

粘合剂的制备和评价：按照实施例 1 中配方的比例，在室温下将 2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯、氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯和超支化化合物依次加入到丙酮溶液中，搅拌五分钟后加入依次加入 N, N-二甲基对甲苯胺、N, N-二甲基对甲苯醛和樟脑醌。搅拌均匀后即为其所制备的粘合剂，并且按照通用方法评价其剪切强度。

实施例 2：

湿性粘合剂的配比为：

组分	含量 (%)
星型超枝化聚酯单体	4
氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯	26
2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯	10
N,N-二甲基对甲苯胺	1
N,N-二甲基对甲苯醛	1
樟脑醌	0.5
丙酮	57.5

粘合剂的制备和评价方法与实施例 1 相同。

实施例 3：

湿性粘合剂的配比为：

组分	含量 (%)
星型超枝化聚酯单体	6
氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯	30
2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯	34
N,N-二甲基对甲苯胺	1
N,N-二甲基对甲苯醛	1
樟脑醌	0.5
丙酮	27.5

粘合剂的制备和评价方法与实施例 1 相同。

实施例 4:

湿性粘合剂的配比为:

组分	含量 (%)
星型超枝化聚酯单体	8
氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯	30
2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯	34
N,N-二甲基对甲苯胺	1
N,N-二甲基对甲苯醛	1
樟脑醌	0.5
丙酮	25.5

粘合剂的制备和评价方法与实施例 1 相同。

比较例:

湿性粘合剂的配比为:

组分	含量 (%)
二季戊四醇五丙烯酸酯	6
氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯	30
2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯	20
N,N-二甲基对甲苯胺	1
N,N-二甲基对甲苯醛	1
樟脑醌	0.5

丙酮 41.5

粘合剂的制备和评价方法与实施例 1 相同。在比较例中用二季戊四醇五丙烯酸酯取代超支化化合物。

实施例和比较例得到的剪切强度结果如下：

实施例 1 15.3Mpa

实施例 2 16.5Mpa

实施例 3 5.2Mpa

实施例 4 14.1Mpa

比较例 10.2Mpa

以上结果清楚的表明含有星型超枝化聚酯单体的粘合剂的剪切强度明显的大于不含星型超枝化聚酯单体粘合剂的剪切强度。