

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022年3月17日 (17.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/052544 A1

(51) 国际专利分类号:
A61K 6/00 (2020.01) *A61C 19/06* (2006.01)
A61C 17/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/100293

(22) 国际申请日: 2021年6月16日 (16.06.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010958966.1 2020年9月14日 (14.09.2020) CN

(71) 申请人: 上海时代天使医疗器械有限公司 (SHANGHAI EA MEDICAL INSTRUMENTS COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国上海市杨浦区政立路500号7层, Shanghai 200433 (CN)。

(72) 发明人: 黄雷 (HUANG, Lei); 中国上海市杨浦区政立路500号7层, Shanghai 200433 (CN)。 吕诗达 (LYU, Shida); 中国上海市杨浦区政立路500号7层, Shanghai 200433 (CN)。

(74) 代理人: 北京商专永信知识产权代理事务所 (普通合伙) (INTELIGHT IP LAW FIRM); 中国北京市海淀区学院路30号科大天工大厦B座17层10室, Beijing 100083 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(54) **Title:** ANTI-CARIES FILM, ANTI-CARIES SOLUTION, DENTAL APPLIANCE HAVING THE ANTI-CARIES FILM, AND METHOD FOR FORMING ANTI-CARIES FILM ON DENTAL APPLIANCE

(54) 发明名称: 防龋膜、防龋溶液、具有防龋膜的牙科器械以及在牙科器械上形成防龋膜的方法

(57) **Abstract:** An anti-caries film, containing fluorine-containing organosilane, a film-forming agent, and an acidic substance.

(57) 摘要: 一种防龋膜, 其含有含氟有机硅烷、成膜剂以及酸性物质。

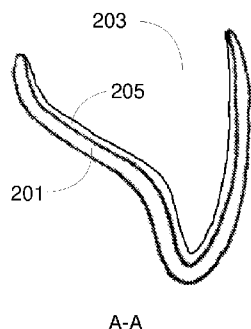


图3



WO 2022/052544 A1

防龋膜、防龋溶液、具有防龋膜的牙科器械以及在牙科器械上形成防龋膜的方法

技术领域

- 5 本申请总体上涉及防龋膜、防龋溶液、具有防龋膜的牙科器械以及在牙科器械上形成防龋膜的方法。

背景技术

10 龋齿是最常见的口腔疾病之一。国家卫生组织调查表明：我国儿童乳牙龋齿率达 70%，十二岁儿童恒牙龋齿率近 50%，而成年人龋齿率达 88%。因此，预防龋齿至关重要。

15 一般认为，龋齿的致因主要是两种细菌，一种是产酸菌属（例如，变形链球菌、放线菌属和乳杆菌），其能够使食物残渣（例如，碳水化合物）分解产酸，从而导致牙齿无机质脱矿；另一种细菌（例如，革兰阳性球菌）可破坏有机质，经过长期作用形成龋洞。

20 龋齿是可预防控制的，目前，氟化物是国际公认有效防龋的物质。氟化物能抑制口腔中致龋菌的生长，抑制细菌产酸，其同时还能降低牙齿表层釉质的溶解度，并促进脱矿的牙釉质再矿化。在牙齿发育期间摄入适量氟化物，能够使得牙尖圆钝、沟裂变浅。这种牙齿形态的改变使得牙齿易于自洁，增强对形成龋齿的抵抗力。

 目前，氟化物防龋技术主要以下三类：

 含氟牙膏，这是目前应用最为广泛的防龋技术。氟化钠等无机氟化物被添加入牙膏中，使人们在清洁牙齿的同时能够获得一定的防龋功效，方便快捷。但牙膏在口腔中停留和作用的时间较短。

氟化泡沫，这是国际公认快速有效的防龋技术。通过高浓度的氟化泡沫作用于牙齿三分钟，起到防龋效果。目前氟化泡沫基本只应用于幼儿防龋。

氟保护漆，这是一种将含高浓度氟离子的物质涂抹于牙齿表面进行防龋的技术。其中，典型代表有高露洁公司的多乐氟和 3M 公司的 White Varnish。涂氟保护漆需专业牙医的操作，目前该技术仅应用于临床，消费者无法在日常生活中自行使用。

本申请的发明人认为，鉴于防龋的重要性，有必要提供不同的防龋手段。

发明内容

10 本申请的一方面提供了一种防龋膜，其含有含氟有机硅烷、成膜剂以及酸性物质。

在一些实施方式中，所述防龋膜中氟的重量含量大于等于 500 ppm。

在一些实施方式中，所述防龋膜中氟的重量含量为 500~11200 ppm。

在一些实施方式中，所述酸性物质可以为弱酸性抑菌剂。

15 在一些实施方式中，所述成膜剂可以是以下之一：芳香族异氰酸酯、丙烯酸酯及其混合物。

本申请的又一方面提供了一种防龋溶液，用于形成防龋膜，其含有含氟有机硅烷、成膜剂、酸性物质以及有机溶剂。

20 在一些实施方式中，所述含氟有机硅烷的重量含量为 0.1%~10%，所述成膜剂的重量含量为 5%~25%，所述酸性物质的重量含量为 0.1%~1%，所述有机溶剂的重量含量为 75%~90%。

在一些实施方式中，所述酸性物质可以为弱酸性抑菌剂。

在一些实施方式中，所述成膜剂可以是以下之一：芳香族异氰酸酯、丙烯酸酯及其混合物。

5 本申请的又一方面提供了一种具有防龋膜的牙科器械，包括：本体，具有与牙齿相对的表面；以及防龋膜，具有一定厚度，形成于所述与牙齿相对的表面至少部分区域，其能够与唾液反应释放氟离子，所述防龋膜含有含氟有机硅烷、成膜剂以及酸性物质。

在一些实施方式中，所述防龋膜的厚度小于 50 μm 。

在一些实施方式中，所述牙科器械可以是壳状牙科器械，形成容纳牙齿的空腔，所述空腔的内表面即所述与牙齿相对的表面。

10 在一些实施方式中，所述防龋膜中氟的重量含量大于等于 500 ppm。

在一些实施方式中，所述防龋膜中氟的重量含量为 500~11200 ppm。

在一些实施方式中，所述酸性物质可以为弱酸性抑菌剂。

在一些实施方式中，所述成膜剂可以是以下之一：芳香族异氰酸酯、丙烯酸酯及其混合物。

15 本申请的又一方面提供了一种在牙科器械上形成防龋膜的方法，包括：在牙科器械与牙齿相对的表面至少部分区域涂布防龋溶液；以及使所述防龋溶液固化形成防龋膜，其中，所述防龋溶液含有含氟有机硅烷、成膜剂、酸性物质以及有机溶剂。

20 在一些实施方式中，所述含氟有机硅烷的重量含量为 0.1%~10%，所述成膜剂的重量含量为 5%~25%，所述酸性物质的重量含量为 0.1%~1%，所述有机溶剂的重量含量为 75%~90%。

在一些实施方式中，所述酸性物质可以为弱酸性抑菌剂。

在一些实施方式中，所述成膜剂可以是以下之一：芳香族异氰酸酯、丙烯酸

酯及其混合物。

在一些实施方式中，所述牙科器械是壳状牙科器械，形成容纳牙齿的空腔，所述空腔的内表面是所述与牙齿相对的表面。

5 在一些实施方式中，对所述防龋溶液的涂布进行控制，使得所述防龋膜的厚度小于 50 μm 。

在一些实施方式中，在所述防龋溶液固化过程中，所述有机溶剂逐渐挥发，使得所述防龋膜中几乎不含所述有机溶剂。

附图说明

10 以下将结合附图及其详细描述对本申请的上述及其他特征作进一步说明。应当理解的是，这些附图仅示出了根据本申请的若干示例性的实施方式，因此不应被视为是对本申请保护范围的限制。除非特别指出，附图不必是成比例的，并且其中类似的标号表示类似的部件。

图 1 为本申请一个实施例中壳状牙科器械制作方法的示意性流程图；

15 图 2 示意性地展示了本申请一个实施例中的壳状牙科器械；以及

图 3 为图 2 所示壳状牙科器械在 A-A 处的截面图。

具体实施方式

20 以下的详细描述中引用了构成本说明书一部分的附图。说明书和附图所提及的示意性实施方式仅仅出于是说明性之目的，并非意图限制本申请的保护范围。在本申请的启示下，本领域技术人员能够理解，可以采用许多其他实施方式，并且可以对所描述实施方式做出各种改变，而不背离本申请的主旨和保护范围。应当理解的是，在此说明并图示的本申请的各个方面可以按照很多不同的配置来布

置、替换、组合、分离和设计，这些不同配置都在本申请的保护范围之内。

由于美观、便捷以及利于清洁等优点，基于高分子材料的壳状牙科器械（比如壳状矫治器、保持器以及止鼾器等）越来越受欢迎。

通常，壳状牙科器械的佩戴时间较长。对于壳状矫治器，除了进食与刷牙的
5 时间段，要求患者全天佩戴，一般要求每天佩戴不少于 22 小时，而且正畸治疗的周期可能长达 1~3 年。对于壳状保持器和止鼾器，患者需要在睡眠期间佩戴，并且可能需要终生使用。

壳状牙科器械将牙齿与口腔环境长时间隔离，使牙齿处于相对封闭的缺氧环境，并且阻碍了唾液对牙齿的正常接触（唾液对口腔卫生至关重要，其能够冲洗
10 口内细菌，维持菌群平衡，并且唾液中的酶能够分解食物残渣），因此，配戴壳状牙科器械可能加速牙齿表面厌氧菌的滋生繁殖，产生牙菌斑，继而引发龋齿、黄牙、牙周病及口臭等诸多问题。

本申请的发明人一方面意识到提供不同防龋手段的必要性，另一方面意识到壳状牙科器械存在的上述问题，在此驱动下，开发出了一种防龋膜、用于形成防
15 龋膜的溶液、形成防龋膜的方法以及具有防龋膜的牙科器械。

在本申请的启示下，可以理解，除了以上提及的壳状牙科器械之外，可以在任何其他适用的牙科器械表面，尤其是与牙齿接触的表面，形成防龋膜，以起到防龋作用。下面以壳状牙科器械为例，对本申请一个实施例中形成防龋膜的方法进行说明。

20 请参图 1，为本申请一个实施例中形成防龋膜的方法 100 的示意性流程图。

在 101 中，获取壳状牙科器械本体。

壳状牙科器械本体是以高分子材料制成，为一体的壳状，且形成容纳牙齿的空腔，其中，该空腔的至少一部分的形态与患者的一个牙齿布局的对应部分基本匹配。

目前，最常见的壳状牙科器械本体的制作方法是热压膜成型工艺。其基本的制作过程是将加热的高分子膜片材料在牙模上压膜成型，冷却后经裁剪和打磨得到壳状牙科器械本体。

5 在一个实施例中，壳状牙科器械本体可以是以单层材料制成。在又一实施例中，壳状牙科器械本体也可以是以两层或以上材料制成。

在一个实施例中，壳状牙科器械本体的空腔能够容纳整个牙列。在又一实施例中，壳状牙科器械本体的空腔仅容纳部分牙列（多颗牙齿）。

10 在一个实施例中，壳状牙科器械可以是壳状正畸矫治器，用于把患者牙齿从当前的第一布局重新定位到第二布局。在该例子中，用于制作壳状牙科器械本体的牙模可以与患者牙齿的第二布局基本相符，或者向矫正方向偏离一些，使得壳状牙科器械能够把患者牙齿重新定位到所述第二布局。

在又一个实施例中，还可以利用 3D 打印技术制作壳状牙科器械本体。在又一实施例中，还可以利用数控机床切削胚料制作壳状牙科器械的本体。

在 103 中，在壳状牙科器械内表面的至少部分区域涂布防龋溶液。

15 壳状牙科器械的内表面即壳状牙科器械与牙齿相对的表面。

在一个实施例中，可以根据需求，仅在需要形成防龋膜的区域涂敷防龋溶液。在又一实施例中，可以在壳状牙科器械的整个内表面涂敷防龋溶液。

在本申请的启示下，可以理解，涂布可以是任意适用的将防龋溶液涂布于一表面的手段，例如，刷涂、喷涂及浸涂等。

20 在一个实施例中，防龋溶液可以包括有机溶剂、成膜剂、含氟物质以及酸性物质。

所述有机溶剂用于溶解所述成膜剂和含氟物质并使其均匀混合，它的例子包括但不限于：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、丙酸异戊酯、丁酸异戊酯等及其混合物。在防龋膜形成的过程中，防龋溶液中的有机溶剂逐渐挥发，最终的防

龋膜几乎不含机溶剂，因此，在佩戴本申请的壳状牙科器械时，患者不会因为有机溶剂而感到不适。

所述成膜剂是能够形成连续薄膜的聚合物，它的例子包括但不限于：芳香族异氰酸酯、丙烯酸酯及其混合物等。可以理解，芳香族异氰酸酯和丙烯酸酯均各指一类物质，其可以包括不同的具体物质。因此，所述成膜剂可以是两种或更多芳香族异氰酸酯的混合物，两种或更多丙烯酸酯的混合物，以及一种或更多芳香族异氰酸酯与一种或更多丙烯酸酯的混合物。

一方面，芳香族异氰酸酯和丙烯酸酯成膜剂具有无色透明的特点，能够形成无色透明的膜，能够最大程度保持壳状牙科器械的外观不变。在需要改变壳状牙科器械颜色的情况下，可以在防龋溶液中掺入颜色剂，使壳状牙科器械覆盖防龋膜的部分呈现所要求的颜色。另一方面，芳香族异氰酸酯和丙烯酸酯成膜剂具有粘度低的特点，使得防龋溶液涂布流平效果较好，涂布均匀，涂布操作性好。

在本申请的启示下，可以理解，防龋膜的物理性能（例如，硬度和附着性能）主要取决于成膜剂，可以根据具体的情况 and 需求来选择成膜剂。

所述含氟物质能够与唾液反应产生氟离子，以起到防龋的功效。在一个实施例中，它可以是能够水解释放氟离子的含氟有机物。在一个实施例中，它可以是含氟有机硅烷，其结构式为 $R-[SiF_m(OH)_{3-m}]_n$ ，其中， m 的取值范围为 1~3， n 的取值范围为 1~4。

含氟有机硅烷释放氟的机理是遇水发生水解，电离出氟离子同时生成硅醇，本申请的发明人发现，该水解反应在中性条件下反应速率较慢，而添加酸性物质可电离出氢离子，催化水解反应，提高氟释放速率。因此，可以通过选择酸性物质来控制防龋膜的氟释放速率。

在一个实施例中，可以选择弱酸性的抑菌剂作为促进氟释放的酸性物质，在促进氟释放的同时还能起到一定的抑菌效果。弱酸性抑菌剂的例子包括但不限于茶多酚、儿茶素、茶黄素、柠檬精油、氯己定及氯化十六烷基吡啶等。

在一个实施例中，防龋溶液中各组分的含量如下：含氟物质的重量含量为 0.1%~10%，成膜剂的重量含量为 5%~25%，有机溶剂的重量含量为 75%~90%，酸性物质的重量含量为 0.1%~1%。

5 在一个实施例中，为了提升佩戴体验，所述防龋溶液还可以包括芳香剂。它的例子包括但不限于：薄荷醇、凉味剂、食用果味香精等。

在一个实施例中，防龋溶液中各组分的含量如下：含氟物质的重量含量为 0.1%~10%，成膜剂的重量含量为 5%~25%，有机溶剂的重量含量为 75%~90%，酸性物质的重量含量为 0.1%~1%，芳香剂的重量含量为 0.05%~0.1%。

在 105 中，使壳状牙科器械内表面的防龋溶液固化形成防龋膜。

10 在一个实施例中，待涂布于壳状牙科器械内表面的防龋溶液中的有机溶剂挥发后，剩余的物质在壳状牙科器械的内表面形成具有一定厚度的防龋膜。

在一个实施例中，防龋膜中氟的重量含量大于等于 500 ppm。在又一实施例中，防龋膜中氟的重量含量可以为 500~11200 ppm。

15 请参图 2 和图 3，其中，图 2 示意性地展示了本申请一个实施例中的壳状牙科器械 200，图 3 是图 2 所示壳状牙科器械 200 在 A-A 处的截面图。

壳状牙科器械 200 包括本体 201，其为一体的壳状，并且形成容纳牙齿的空腔 203。本体 201 的内表面（即空腔 203 的表面）形成有一层防龋膜 205。

20 在一个实施例中，防龋膜 205 的厚度可以根据具体需求和情况来定，例如，对于基于热压膜成型工艺制作的壳状矫治器，若其对牙模误差的宽容度为 $\pm 100 \mu\text{m}$ ，那么，可以将防龋膜 205 的厚度控制在 $50 \mu\text{m}$ （微米）以下，甚至 $25 \mu\text{m}$ 以下，使得防龋膜 205 基本不影响壳状矫治器的矫治性能。

下面对含有酸性物质与不含酸性物质的防龋膜的形成以及氟释放速率进行对比说明。

例子一

防龋溶液成分如下：

含氟有机物（采用更易溶于有机溶剂的含氟有机物）：含氟有机硅烷 1%（氟含量约 0.1%）

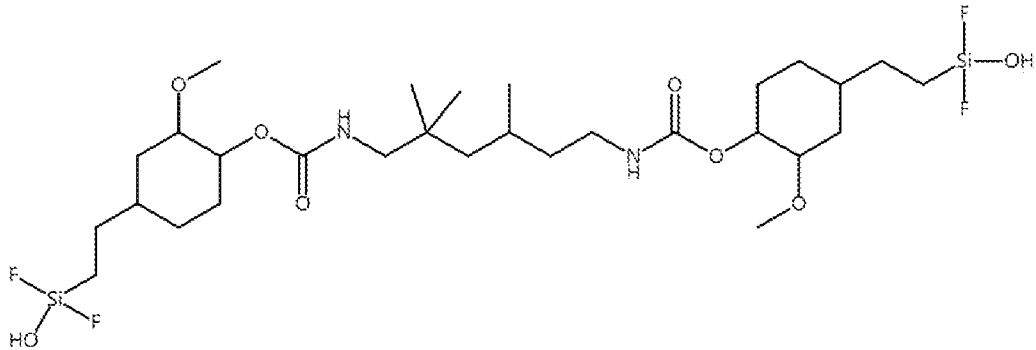
成膜剂：芳香族异氰酸酯成膜剂 11%

5 有机溶剂：乙酸乙酯 62.9%与丙酸异戊酯 25%

弱酸性抑菌剂：表没食子儿茶素没食子酸酯 0.1%

将防龋溶液用毛刷均匀涂抹于壳状矫治器内表面，在室温下固化。

其中，含氟有机硅烷结构式如下：



10 在该例子中，成膜剂采用了甲苯二异氰酸酯-三羟甲基丙烷-二甘醇加成物，该成膜剂通过与空气中的水蒸气反应固化。

在该例子中，防龋膜与壳状矫治器粘结性能良好，在划格实验测试中，其粘附力获得最高等级：ISO 2409:2013-2a-0。

防龋膜的铅笔硬度等级达到 H 级。

15 例子二

防龋溶液成分如下：

含氟有机物：含氟有机硅烷 1%（氟含量约 0.1%）（与例子一相同）

成膜剂：芳香族异氰酸酯成膜剂 11%

有机溶剂：乙酸乙酯 63%与丙酸异戊酯 25%

将防龋溶液用毛刷均匀涂抹于壳状矫治器内表面，在室温下固化。

- 5 请参下表 1，展示了例子一（含有酸性物质）和例子二（不含酸性物质）的防龋膜的氟释放速率对比。

表 1

	氟释放浓度 (ppm)		
浸泡时间 (小时)	例子二	例子一	提升率
1	565	694	22.8%
2	652	794	21.8%
6	725	896	23.6%

由表 1 可知，含有酸性物质的防龋膜的氟释放率相比不含酸性物质的防龋膜有显著提高。

- 10 可以理解，只要释放足够量的氟离子，就能够起到充足的防龋效果。上述两个例子的防龋膜就能够保证 3~6 个月的防龋效果。

尽管在此公开了本申请的多个方面和实施例，但在本申请的启发下，本申请的其他方面和实施例对于本领域技术人员而言也是显而易见的。在此公开的各个方面和实施例仅用于说明目的，而非限制目的。本申请的保护范围和主旨仅通过后附的权利要求书来确定。

- 15 同样，各个图表可以示出所公开的方法和系统的示例性架构或其他配置，其有助于理解可包含在所公开的方法和系统中的特征和功能。要求保护的内容并不限于所示的示例性架构或配置，而所希望的特征可以用各种替代架构和配置来实

现。除此之外，对于流程图、功能性描述和方法权利要求，这里所给出的方框顺序不应限于以同样的顺序实施以执行所述功能的各种实施例，除非在上下文中明确指出。

5 除非另外明确指出，本文中所使用的术语和短语及其变体均应解释为开放式的，而不是限制性的。在一些实例中，诸如“一个或多个”、“至少”、“但不限于”这样的扩展性词汇和短语或者其他类似用语的出现不应理解为在可能没有这种扩展性用语的示例中意图或者需要表示缩窄的情况。

1. 一种防龋膜，其含有含氟有机硅烷、成膜剂以及酸性物质。
2. 如权利要求 1 所述的防龋膜，其特征在于，其中氟的重量含量大于等于 500 ppm。
3. 如权利要求 2 所述的防龋膜，其特征在于，其中氟的重量含量为 500 ~ 11200 ppm。
4. 如权利要求 1 所述的防龋膜，其特征在于，所述酸性物质为弱酸性抑菌剂。
5. 如权利要求 1 所述的防龋膜，其特征在于，所述成膜剂是以下之一：芳香族异氰酸酯、丙烯酸酯及其混合物。
6. 一种防龋溶液，用于形成防龋膜，其含有含氟有机硅烷、成膜剂、酸性物质以及有机溶剂。
7. 如权利要求 6 所述的防龋溶液，其特征在于，所述含氟有机硅烷的重量含量为 0.1%~10%，所述成膜剂的重量含量为 5%~25%，所述酸性物质的重量含量为 0.1%~1%，所述有机溶剂的重量含量为 75%~90%。
8. 如权利要求 6 所述的防龋溶液，其特征在于，所述酸性物质为弱酸性抑菌剂。
9. 如权利要求 6 所述的防龋溶液，其特征在于，所述成膜剂是以下之一：芳香族异氰酸酯、丙烯酸酯及其混合物。
10. 一种具有防龋膜的牙科器械，包括：
本体，具有与牙齿相对的表面；以及
防龋膜，具有一定厚度，形成于所述与牙齿相对的表面的至少部分区域，其能够与唾液反应释放氟离子，所述防龋膜含有含氟有机硅烷、成膜剂以及酸性物质。
11. 如权利要求 10 所述的牙科器械，其特征在于，所述防龋膜的厚度小于 50 μm 。

12. 如权利要求 10 所述的牙科器械，其特征在于，它是壳状牙科器械，形成容纳牙齿的空腔，所述空腔的内表面即所述与牙齿相对的表面。

13. 如权利要求 10 所述的牙科器械，其特征在于，所述防龋膜中氟的重量含量大于等于 500 ppm。

5 14. 如权利要求 13 所述的牙科器械，其特征在于，所述防龋膜中氟的重量含量为 500~11200 ppm。

15. 如权利要求 10 所述的牙科器械，其特征在于，所述酸性物质为弱酸性抑菌剂。

10 16. 如权利要求 10 所述的牙科器械，其特征在于，所述成膜剂是以下之一：
芳香族异氰酸酯、丙烯酸酯及其混合物。

17. 一种在牙科器械上形成防龋膜的方法，包括：

在牙科器械与牙齿相对的表面的至少部分区域涂布防龋溶液；以及

使所述防龋溶液固化形成防龋膜，

15 其中，所述防龋溶液含有含氟有机硅烷、成膜剂、酸性物质以及有机溶剂。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述含氟有机硅烷的重量含量为 0.1%~10%，所述成膜剂的重量含量为 5%~25%，所述酸性物质的重量含量为 0.1%~1%，所述有机溶剂的重量含量为 75%~90%。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述酸性物质为弱酸性抑菌剂。

20 20. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述成膜剂是以下之一：芳香族异氰酸酯、丙烯酸酯及其混合物。

21. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述牙科器械是壳状牙科器械，形成容纳牙齿的空腔，所述空腔的内表面是所述与牙齿相对的表面。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于，对所述防龋溶液的涂布进行控

制，使得所述防龋膜的厚度小于 50 μm 。

23. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，在所述防龋溶液固化过程中，所述有机溶剂逐渐挥发，使得所述防龋膜中几乎不含所述有机溶剂。

100

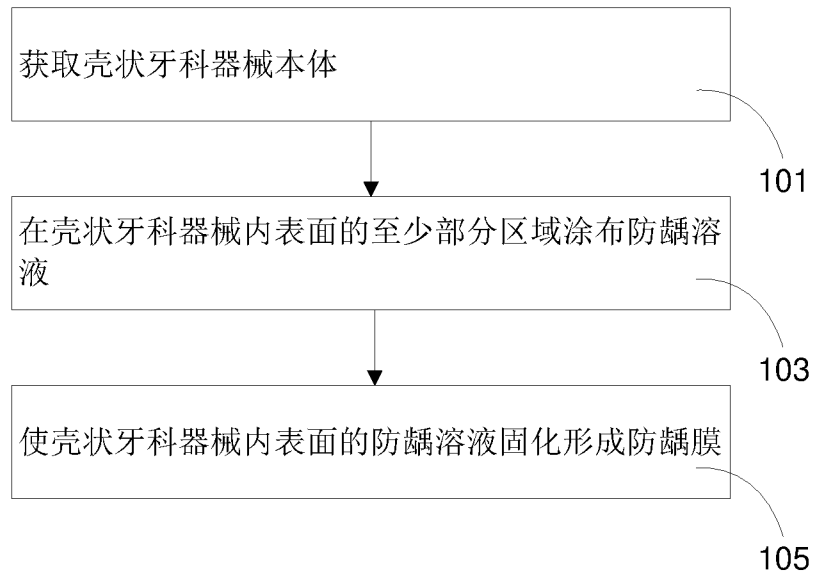


图1

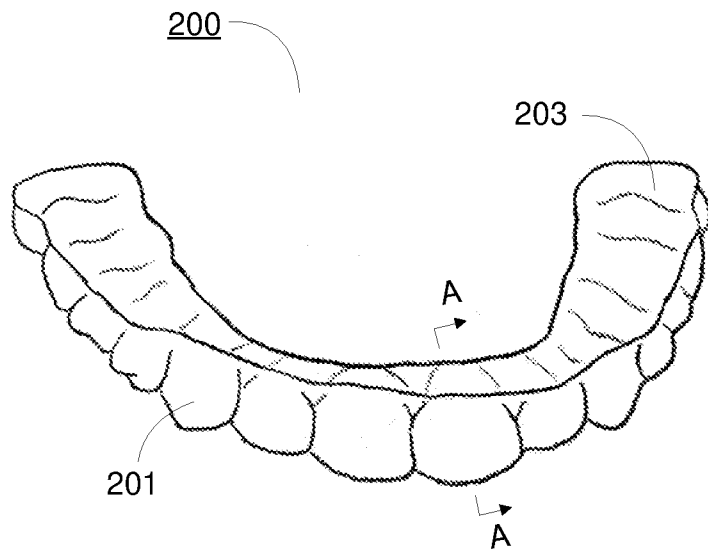
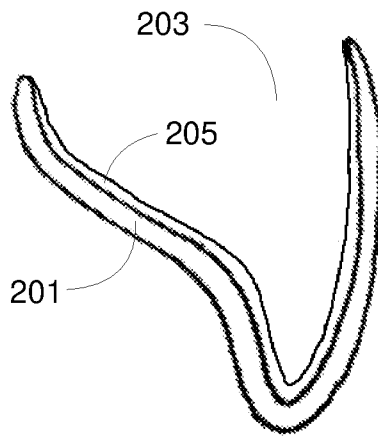


图2



A-A

图3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/100293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
A61K 6/00(2020.01)i; A61C 17/00(2006.01)i; A61C 19/06(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K; A61C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS; CNTXT; DWPI; WOTXT; EPTXT; USTXT; CNKI; ISI Web of Science: 时代天使医疗器械, 黄雷, 吕诗达, 龋齿, 涂膜, 涂层, 牙漆, 氟保护剂, 硅烷, 酸性, 茶多酚, 儿茶素, 牙套, 矫正器, 矫治器, 壳状, 空腔, teeth, tooth, varnish, fluoride, fluor, protector, caries, film, layer, silane, organic, acidic, polyphenol		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 1030452 A (ETABLISSEMENT DENTAIRE IVOCLAR) 02 May 1978 (1978-05-02) description, embodiment 2	1-3, 5-7, 9
Y	CA 1030452 A (ETABLISSEMENT DENTAIRE IVOCLAR) 02 May 1978 (1978-05-02) description, embodiment 2	4, 8, 10-23
Y	CN 107149506 A (FUZHOU UNIVERSITY) 12 September 2017 (2017-09-12) abstract, and claim 1	10-23
Y	CN 105232165 A (SHANDONG HUGE DENTAL MATERIAL CO., LTD.) 13 January 2016 (2016-01-13) claims 1-7, and figures 1 and 2	10-23
Y	CN 1401376 A (SHANGHAI NO.2 MEDICINE UNIV. et al.) 12 March 2003 (2003-03-12) claim 1, description page 2 paragraph 3	4, 8, 15, 19
X	DIJKMAN, A. G. et al. . "In vivo Investigation on the Fluoride Content in and on Human Enamel after Topical Applications." <i>Caries Res.</i> , Vol. 17, 31 December 1983 (1983-12-31), pp. 392-402	1-3, 5-7, 9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 September 2021		Date of mailing of the international search report 15 September 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/100293

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DIJKMAN, A. G. et al. . "In vivo Investigation on the Fluoride Content in and on Human Enamel after Topical Applications." <i>Caries Res.</i> , Vol. 17, 31 December 1983 (1983-12-31), pp. 392-402	4, 8, 10-23
X	SANCAKLI, H. S. et al. . "The influence of varnish and high fluoride on erosion and abrasion in a laboratory investigation." <i>Australian Dental Journal.</i> , Vol. 60, 31 December 2015 (2015-12-31), pp. 38-42	1-3, 5-7, 9
Y	SANCAKLI, H. S. et al. . "The influence of varnish and high fluoride on erosion and abrasion in a laboratory investigation." <i>Australian Dental Journal.</i> , Vol. 60, 31 December 2015 (2015-12-31), pp. 38-42	4, 8, 10-23
A	US 2015257983 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 17 September 2015 (2015-09-17) entire document	1-23
A	GALUSCAN, A. et al. . "SEM Analysis of Hybrid Layer Adhesion in Substances Used for Dentinal Hypersensitivity." <i>REV.CHIM.(Bucharest).</i> , Vol. 67, No. 6, 31 December 2016 (2016-12-31), pp. 1214-1217	1-23
A	ARENDS, J. et al. . "Fluoride Content in Human Enamel after Fluoride Application and Washing-An in vitro Study." <i>Caries Res.</i> , Vol. 9, 31 December 1975 (1975-12-31), pp. 362-372	1-23
A	吴学颖 等 (WU, Xueying et al.). "双氟硅烷保护漆预防乳磨牙邻面龋的临床效果和经济评价 (Preventive Efficiency and Cost-Effectiveness of Silane Fluoride Garnish on Approximal Caries in Primary Molars)" <i>牙体牙髓牙周病学杂志 (Chinese Journal of Conservative Dentistry)</i> , Vol. 16, No. 6, 31 December 2006 (2006-12-31), pp. 343-346	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/100293

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CA	1030452	A	02 May 1978	AU	7996675	A	14 October 1976
				AT	A183575	A	15 August 1976
				SE	415446	B	06 October 1980
				SE	7504026	L	12 October 1975
				AT	336191	B	25 April 1977
				DE	2417940	A1	16 October 1975
				CH	625120	A5	15 September 1981
				DE	2417940	B2	02 December 1976
				NL	7504190	A	14 October 1975
				GB	1474486	A	25 May 1977
<hr/>							
CN	107149506	A	12 September 2017	None			
<hr/>							
CN	105232165	A	13 January 2016	None			
<hr/>							
CN	1401376	A	12 March 2003	CN	1204887	C	08 June 2005
<hr/>							
US	2015257983	A1	17 September 2015	WO	2014037337	A1	13 March 2014
				EP	2705825	A1	12 March 2014
				ES	2707880	T3	05 April 2019
				EP	2705825	B1	31 October 2018
<hr/>							

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/100293

<p>A. 主题的分类</p> <p>A61K 6/00(2020.01)i; A61C 17/00(2006.01)i; A61C 19/06(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>A61K; A61C</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS;CNTXT;DWPI;WOTXT;EPTXT;USTXT;CNKI;ISI Web of Science:时代天使医疗器械, 黄雷, 吕诗达, 龋齿, 涂膜, 涂层, 牙漆, 氟保护剂, 硅烷, 酸性, 茶多酚, 儿茶素, 牙套, 矫正器, 矫治器, 壳状, 空腔, teeth, tooth, varnish, fluoride, fluor, protector, caries, film, layer, silane, organic, acidic, polyphenol</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CA 1030452 A (ETABLISSEMENT DENTAIRE IVOCLAR) 1978年 5月 2日 (1978 - 05 - 02) 说明书实施例2</td> <td>1-3, 5-7, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CA 1030452 A (ETABLISSEMENT DENTAIRE IVOCLAR) 1978年 5月 2日 (1978 - 05 - 02) 说明书实施例2</td> <td>4, 8, 10-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107149506 A (福州大学) 2017年 9月 12日 (2017 - 09 - 12) 摘要, 权利要求1</td> <td>10-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105232165 A (山东沪鸽口腔材料股份有限公司) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 权利要求1-7, 附图1-2</td> <td>10-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1401376 A (上海第二医科大学等) 2003年 3月 12日 (2003 - 03 - 12) 权利要求1, 说明书第2页第3段</td> <td>4, 8, 15, 19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>DIJKMAN, A. G.等. "In vivo Investigation on the Fluoride Content in and on Human Enamel after Topical Applications." Caries Res., 第17卷, 1983年 12月 31日 (1983 - 12 - 31), 第392-402页</td> <td>1-3, 5-7, 9</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CA 1030452 A (ETABLISSEMENT DENTAIRE IVOCLAR) 1978年 5月 2日 (1978 - 05 - 02) 说明书实施例2	1-3, 5-7, 9	Y	CA 1030452 A (ETABLISSEMENT DENTAIRE IVOCLAR) 1978年 5月 2日 (1978 - 05 - 02) 说明书实施例2	4, 8, 10-23	Y	CN 107149506 A (福州大学) 2017年 9月 12日 (2017 - 09 - 12) 摘要, 权利要求1	10-23	Y	CN 105232165 A (山东沪鸽口腔材料股份有限公司) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 权利要求1-7, 附图1-2	10-23	Y	CN 1401376 A (上海第二医科大学等) 2003年 3月 12日 (2003 - 03 - 12) 权利要求1, 说明书第2页第3段	4, 8, 15, 19	X	DIJKMAN, A. G.等. "In vivo Investigation on the Fluoride Content in and on Human Enamel after Topical Applications." Caries Res., 第17卷, 1983年 12月 31日 (1983 - 12 - 31), 第392-402页	1-3, 5-7, 9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CA 1030452 A (ETABLISSEMENT DENTAIRE IVOCLAR) 1978年 5月 2日 (1978 - 05 - 02) 说明书实施例2	1-3, 5-7, 9																					
Y	CA 1030452 A (ETABLISSEMENT DENTAIRE IVOCLAR) 1978年 5月 2日 (1978 - 05 - 02) 说明书实施例2	4, 8, 10-23																					
Y	CN 107149506 A (福州大学) 2017年 9月 12日 (2017 - 09 - 12) 摘要, 权利要求1	10-23																					
Y	CN 105232165 A (山东沪鸽口腔材料股份有限公司) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 权利要求1-7, 附图1-2	10-23																					
Y	CN 1401376 A (上海第二医科大学等) 2003年 3月 12日 (2003 - 03 - 12) 权利要求1, 说明书第2页第3段	4, 8, 15, 19																					
X	DIJKMAN, A. G.等. "In vivo Investigation on the Fluoride Content in and on Human Enamel after Topical Applications." Caries Res., 第17卷, 1983年 12月 31日 (1983 - 12 - 31), 第392-402页	1-3, 5-7, 9																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> </td> <td> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&" 同族专利的文件</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>	<p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																			
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>	<p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																						
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 9月 3日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 9月 15日</p>																						
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <p>金武</p> <p>电话号码 (86-10) 53961850</p>																						

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	DIJKMAN, A. G. 等. "In vivo Investigation on the Fluoride Content in and on Human Enamel after Topical Applications." Caries Res., 第17卷, 1983年 12月 31日 (1983 - 12 - 31), 第392-402页	4, 8, 10-23
X	SANCAKLI, H. S. 等. "The influence of varnish and high fluoride on erosion and abrasion in a laboratory investigation." Australian Dental Journal., 第60卷, 2015年 12月 31日 (2015 - 12 - 31), 第38-42页	1-3, 5-7, 9
Y	SANCAKLI, H. S. 等. "The influence of varnish and high fluoride on erosion and abrasion in a laboratory investigation." Australian Dental Journal., 第60卷, 2015年 12月 31日 (2015 - 12 - 31), 第38-42页	4, 8, 10-23
A	US 2015257983 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG) 2015年 9月 17日 (2015 - 09 - 17) 全文	1-23
A	GALUSCAN, A. 等. "SEM Analysis of Hybrid Layer Adhesion in Substances Used for Dentinal Hypersensitivity." REV. CHIM. (Bucharest)., 第67卷, 第6期, 2016年 12月 31日 (2016 - 12 - 31), 第1214-1217页	1-23
A	ARENDS, J. 等. "Fluoride Content in Human Enamel after Fluoride Application and Washing-An in vitro Study." Caries Res., 第9卷, 1975年 12月 31日 (1975 - 12 - 31), 第362-372页	1-23
A	吴学颖等. "双氟硅烷保护漆预防乳磨牙邻面龋的临床效果和经济评价." 牙体牙髓牙周病学杂志., 第16卷, 第6期, 2006年 12月 31日 (2006 - 12 - 31), 第343-346页	1-23

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/100293

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CA	1030452	A	1978年 5月 2日	AU	7996675	A	1976年 10月 14日
				AT	A183575	A	1976年 8月 15日
				SE	415446	B	1980年 10月 6日
				SE	7504026	L	1975年 10月 12日
				AT	336191	B	1977年 4月 25日
				DE	2417940	A1	1975年 10月 16日
				CH	625120	A5	1981年 9月 15日
				DE	2417940	B2	1976年 12月 2日
				NL	7504190	A	1975年 10月 14日
				GB	1474486	A	1977年 5月 25日

CN	107149506	A	2017年 9月 12日	无			

CN	105232165	A	2016年 1月 13日	无			

CN	1401376	A	2003年 3月 12日	CN	1204887	C	2005年 6月 8日

US	2015257983	A1	2015年 9月 17日	WO	2014037337	A1	2014年 3月 13日
				EP	2705825	A1	2014年 3月 12日
				ES	2707880	T3	2019年 4月 5日
				EP	2705825	B1	2018年 10月 31日
