

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-505334

(P2022-505334A)

(43)公表日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(51)国際特許分類

A 6 1 C 7/08 (2006.01)

F I

A 6 1 C 7/08

テーマコード (参考)

4 C 0 5 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全31頁)

(21)出願番号 特願2021-521309(P2021-521309)
 (86)(22)出願日 令和1年10月11日(2019.10.11)
 (85)翻訳文提出日 令和3年4月16日(2021.4.16)
 (86)国際出願番号 PCT/IB2019/058712
 (87)国際公開番号 WO2020/079555
 (87)国際公開日 令和2年4月23日(2020.4.23)
 (31)優先権主張番号 62/747,264
 (32)優先日 平成30年10月18日(2018.10.18)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)
 (81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA
 ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(
 AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A
 T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR
 ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
 最終頁に続く

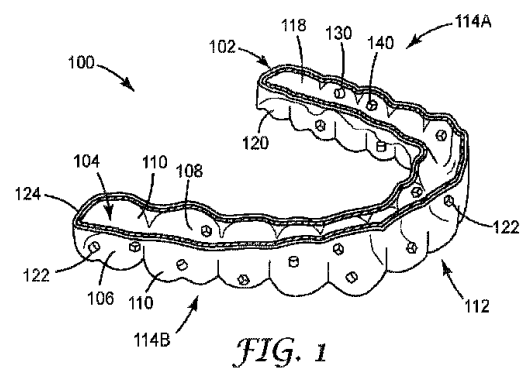
(71)出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3
 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト
 オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー
 エム センター
 (74)代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74)代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74)代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74)代理人 100171701
 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 構造化表面を有する歯科装具

(57)【要約】

歯科装具が記載され、歯科装具は、1本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを有するポリマー基材と、基材上の設計された微細構造の配列とを含み、設計された微細構造は治療用薬剤を含む。微細構造は、ポリマー基材の主面上に配置されたポリマーフィルム上で三次元的に設計されてもよく、微細構造は表面から外向きに延びる。微細構造はまた、所定の患者装着時間にわたって三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを備えるポリマー基材と、前記基材上の、設計された微細構造の配列と、を含む、歯科装具であって、前記設計された微細構造は治療用薬剤を含む、歯科装具。

【請求項 2】

前記設計された微細構造の配列が、前記ポリマー基材の表面から上向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含む、請求項 1 に記載の歯科装具。

【請求項 3】

前記三次元の設計された微細構造が、三角形、円形、レンズ形、楕円形、円錐形、及びこれらの組み合わせから選択される断面形状を有する、請求項 2 に記載の歯科装具。 10

【請求項 4】

前記三次元の設計された微細構造が、前記ポリマー基材の前記表面の 1 つの領域にわたって連続している、請求項 2 又は 3 に記載の歯科装具。

【請求項 5】

前記三次元の設計された微細構造が、前記ポリマー基材の前記表面上にランダムに分布している、請求項 2 又は 3 に記載の歯科装具。

【請求項 6】

前記治療用薬剤が、前記歯科装具の所定の患者装着時間にわたって前記三次元の設計された微細構造から放出可能なフッ化物化合物を含む、請求項 5 に記載の歯科装具。 20

【請求項 7】

約 400 ナノメートル (nm) ～約 750 nm の波長を有する入射光の少なくとも 90 % を透過する、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の歯科装具。

【請求項 8】

1 本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを備えるポリマー基材と、前記ポリマー基材の主面上のポリマーフィルムと、を含む、歯科装具であって、前記ポリマーフィルムの表面は前記表面から外向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含み、前記三次元の設計された微細構造は前記歯科装具の所定の患者装着時間にわたって前記三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む、歯科装具。 30

【請求項 9】

前記ポリマー基材と前記ポリマーフィルムとの間に接着剤層を更に含む、請求項 8 に記載の歯科装具。

【請求項 10】

前記接着剤層が、前記基材の前記主面上に実質的に連続的に延びる、請求項 9 に記載の歯科装具。

【請求項 11】

前記基材が、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択される熱可塑性ポリマーを含む、請求項 8 ～ 10 のいずれか一項に記載の歯科装具。 40

【請求項 12】

基材が単層材料又は多層材料を含み、前記単層材料が単一材料又は複数の材料を含み、前記多層材料が単一材料の複数の層又は複数の材料の複数の層を含む、請求項 11 に記載の歯科装具。

【請求項 13】

前記ポリマーフィルムの前記表面が少なくとも第 1 の領域と第 2 の領域とを含み、前記第 50

１の領域における前記三次元の設計された微細構造のアレイが前記第２の領域における前記アレイとは異なる、請求項８～１２のいずれか一項に記載の歯科装具。

【請求項１４】

前記第１の領域における前記三次元の設計された微細構造の断面形状、高さ、及び断面幅のうちの少なくとも１つが、前記第２の領域における前記三次元の設計された微細構造の対応する断面形状、高さ、又は断面幅とは異なる、請求項１３に記載の歯科装具。

【請求項１５】

前記第２の領域における前記三次元の設計された微細構造の高さが変動する、請求項１３に記載の歯科装具。

【請求項１６】

前記第１の領域において前記三次元の設計された微細構造から放出される前記治療用薬剤が、前記第２の領域において前記三次元の設計された微細構造から放出される前記治療用薬剤と異なる、及び前記第２の領域における前記三次元の設計された微細構造の前記治療用薬剤と異なる濃度で放出される、のうちの少なくとも一方である、請求項１３に記載の歯科装具。

【請求項１７】

歯科装具を製造する方法であって、

第１のポリマーフィルムの第１主面に、第２のポリマーフィルムの第１主面を付着して、積層構造体を形成することであって、前記第２のポリマーフィルムの第２主面はそこから外向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含み、前記三次元の設計された微細構造は前記三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む、前記形成することと、

１本以上の歯を受け入れるように構成されたキャビティの配列を含むように、前記積層構造体を形づけることと、

を含む、方法。

【請求項１８】

ポリマー樹脂をツールの表面にキャストリングすることによって、前記第２のポリマーフィルム上に前記三次元の設計された微細構造のアレイを形成することを含む、請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】

前記積層構造体を形づけることが、前記積層構造体を熱成形することと、前記第２のポリマーフィルムをツールから除去して、前記キャビティの配列を前記積層構造体内に形成することと、を含む、請求項１７又は１８に記載の方法。

【請求項２０】

前記第１のポリマーフィルムが、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択される熱可塑性ポリマーを含み、前記第２のポリマーフィルムが、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択される熱可塑性ポリマーを含む、請求項１７～１９のいずれか一項に記載の方法。

【請求項２１】

前記第１のポリマーフィルムの前記第１主面が、プライマー、結合剤、及びこれらの組み合わせを含む接着剤層を含む、請求項１７～２０のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

歯科矯正治療は、改善された美容的外観及び歯科機能のために、位置ずれしている歯を整復し、咬合配置を改善すること、を伴う。歯を整復することは、制御された力を長期間にわたって歯に加えることによって達成される。

【0002】

一例では、歯は、概ね歯科矯正アライナ又は歯科矯正アライナトレイと呼ばれる歯科装具を、歯科矯正治療の各治療段階で、患者の歯を覆って配置することによっても整復される。歯科矯正用アライメントトレイは、1本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを画定するポリマーシェルを含む。ポリマーシェル内の個々のキャビティは、1本以上の歯に力を加えて、選択された歯又は歯のグループを上顎又は下顎内に弾性的かつ漸進的に整復するように形づけられる。

10

【0003】

一連の歯科矯正アライナトレイは、歯科矯正治療の各段階中に順次かつ交互に患者が装着するために提供され、歯を1つの歯配列から次に続く歯配列に徐々に整復して、所望の歯のアライメント状態を達成する。所望のアライメント状態が達成されると、アライナトレイ、又は一連のアライナトレイを、患者の口腔内で定期的又は連続して使用して、歯のアライメントを維持し得る。加えて、歯科矯正リテーナートレイを長期間使用して、初期歯科矯正治療後に歯のアライメントを維持し得る。

【0004】

いくつかの例では、歯科矯正治療の一つの段階では、歯科矯正アライナトレイが、数日間、数週間、又は更には数ヶ月もの長期間にわたって、1日に数時間、患者の口腔内に留まることを必要とし得る。歯科矯正アライナトレイが患者の口腔内で使用される間に、食品又は他の物質が、装具を着色するか、さもなければ損傷し得る。加えて、微生物は、装具の表面を汚染する可能性があり、これはまた場合によっては、表面上にバイオフィルムの形成も引き起こし得る。装具が定期的に洗浄された場合であっても、バイオフィルムを除去することは困難となり得る。アライナトレイの表面上の微生物又はバイオフィルムの蓄積により、アライナトレイが着色するか、さもなければ変色する可能性があり、望ましくない味及び臭気を生じる可能性があり、更には潜在的に様々な歯周病を引き起こす。

20

【0005】

いくつかの例では、熱可塑性アライナトレイは、粘弾性クリープ／伸張及び水和に誘発される可塑化から、典型的には患者の口腔内に入れて1週間以内に膨張し得る。この望ましくない伸張は、アライナトレイの有効性を低減し、場合によっては患者の不快感をもたらす可能性がある。

30

【発明の概要】

【0006】

概ね、本開示は、1本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを有するポリマー基材を含む歯科装具に関する。ポリマー基材は、基材上に設計された(engineered)微細構造の配列を含み、この設計された微細構造は治療用薬剤を含む。

【0007】

バイオフィルムの蓄積によって引き起こされる歯科装具及び患者の歯への損傷を低減すること、又は防止することも助けるため、一態様では、本開示は、三次元(3D)テクスチャー化表面を含む歯科装具に関する。いくつかの実施形態では、3Dテクスチャー化表面上の個々の構造は、例えば、歯を脱灰から保護するために、及び／又は歯科装具の露出表面上のバイオフィルム形成を防止するために、患者の口腔内で治療用薬剤を放出するように構成される。

40

【0008】

いくつかの実施形態では、歯科装具は、1本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを有するポリマー基材と、該ポリマー基材の主面上のポリマーフィルムと、を含む。いくつかの実施形態では、ポリマーフィルムの外向き表面は、外向き表面から上向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含み、三次元の設計された微細構造は、歯科装

50

具の所定の患者装着時間にわたって三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む。

【0009】

いくつかの実施形態では、歯科装具は、1本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを有するポリマー基材と、該基材上の設計された微細構造の配列と、を含む。いくつかの実施形態では、設計された微細構造は治療用薬剤を含む。

【0010】

本開示は、更に一般的に、歯科装具の製造方法に関する。該方法は、第1のポリマーフィルムの第1主面に、第2のポリマーフィルムの第1主面を付着して、積層構造体 (laminated construction) を形成することを含んでもよく、上記第2のポリマーフィルムの第2主面は、そこから外向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含み、三次元の設計された微細構造は、三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む。方法はまた、1本以上の歯を受け入れるように構成されたキャビティの配列を含むように、積層構造体を形づけることを含んでもよい。

10

【0011】

いくつかの例では、本開示は、歯科装具の別の製造方法について記載する。該方法は、複数の設計された微細構造を含むツール上に液体ポリマー樹脂をキャストリングして、微細構造化フィルムを形成することを含んでもよく、該微細構造化フィルムは第1主面と第2主面とを含む。方法は、微細構造化フィルムの第1主面上にポリマーフィルムを適用することを含み得る。方法は、ツールを除去して積層構造体を形成することを追加的に含んでもよく、微細構造化フィルムの第2主面は、そこから外向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含み、三次元の設計された微細構造は、三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む。方法はまた、積層構造体において、1本以上の歯を受け入れるとともに歯科装具を作製するように構成された、複数のキャビティを形成することを含み得る。

20

【0012】

いくつかの例では、本開示は、歯科装具の追加の製造方法について記載する。該方法は、接着剤の層をポリマーフィルムの主面に適用することと、該接着剤を硬化させて、硬化した接着剤層を形成することと、を含んでもよい。方法は、複数の設計された微細構造を含むツール上に液体ポリマー樹脂をキャストリングして微細構造化フィルムを形成することを含んでもよく、微細構造化フィルムは、第1主面及び第2主面を含む。方法は、ポリマーフィルムを微細構造化フィルムに積層することを追加的に含んでもよく、その際接着剤層は、微細構造化フィルムの第1主面上にある。方法は、液体ポリマー樹脂を硬化すること、及びツールを除去して積層構造体を形成することを含んでもよく、微細構造化フィルムの第2主面は、そこから外向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含み、三次元の設計された微細構造は、三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む。方法は、積層構造体において、1本以上の歯を受け入れ、歯科装具を作製するように構成された、複数のキャビティを形成することを更に含み得る。

30

【0013】

別の態様では、本開示は、歯科治療の方法に関する。該方法は、歯科装具を1本以上の歯の周りに位置決めすることを含んでもよく、該歯科装具は、1本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティと、歯科装具の露出表面上の三次元の設計された微細構造のアレイとを含み、設計された微細構造は1つ以上の治療用薬剤を含む。方法はまた、治療用薬剤を患者の口腔内に放出することを含んでもよい。

40

【0014】

本発明の1つ以上の実施形態の詳細を、添付図面及び以下の説明に示す。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、明細書及び図面、並びに特許請求の範囲から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】例示的な歯科矯正装具の概略的俯瞰斜視図である。

50

【0016】

【図2A】図1の歯科矯正装具の一部を形成するために使用できる、例示的な三次元微細テクスチャー化表面の概略平面図である。

【図2B】図1の歯科矯正装具の一部を形成するために使用できる、例示的な三次元微細テクスチャー化表面の概略平面図である。

【図2C】図1の歯科矯正装具の一部を形成するために使用できる、例示的な三次元微細テクスチャー化表面の概略平面図である。

【0017】

【図3】歯を覆うように歯科矯正装具を配置することによって歯科矯正装具を使用する方法の概略的俯瞰斜視図である。

【0018】

【図4】例示的な歯科矯正装具の概略断面図である。

【0019】

【図5】歯科矯正装具用の歯科矯正装具構成要素の例示的なサブアセンブリの概略断面図である。

【0020】

【図6A】それぞれ、例示的な高精細化ツール（microreplication tool）の断面図及び平面図である。

【図6B】それぞれ、例示的な高精細化ツールの断面図及び平面図である。

【0021】

【図7】歯科矯正装具の例示的なサブアセンブリの概略断面図である。

【0022】

【図8】歯科矯正装具の例示的なサブアセンブリの概略断面図である。

【0023】

【図9】例示的な予備的歯科矯正装具の概略断面図である。

【0024】

【図10】例示的な歯科矯正装具の概略断面図である。

【0025】

【図11】例示的な予備的歯科矯正装具の構成要素のトポグラフィー図である。

【0026】

図中の同様の符号は、同様の要素を示している。

【発明を実施するための形態】

【0027】

図1は、歯科装具100の概略的俯瞰斜視図であり、該歯科装具は本明細書において歯科矯正アライナトレイ又はリテーナートレイとも称される。歯科装具100は、複数のキャビティ104を有するポリマーシェル102を含む。キャビティ104は、患者の上顎又は下顎において、1本以上の歯を受け入れるとともに1つの歯配列から次に続く歯配列に弾性的に整復するように、又は以前に位置合わせし直された1本以上の歯を受け入れ、その位置を維持するように、形づけられる。ポリマーシェル102は、第1の主外面106と、患者の歯に接触する第2の主内面108とを含み、これらのうちの少なくとも1つは、3D微細構造化表面110を有する層124を含み、微細構造の配列122はそこから外向きに延びる。ポリマーシェル102は、前面112と、左側114Aと、右側114Bと、を更に含む。図1では、ポリマーシェル102は、上歯列弓用に形づけられているものとして示されている。ポリマーシェル102はまた、下歯列弓用であってもよい。

【0028】

歯科矯正装具100のシェル102は、概ね患者の歯に適合する弾性ポリマー材料であり、透過性、半透過性、又は不透明であってもよい。いくつかの実施形態では、シェル102は、例えば、ポリカーボネート、熱可塑性ポリウレタン、アクリル、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリプロピレン／エチレンコポリマー、環状オレフィンポリマー／コポリマー、ポリ－4－メチル－1－ペンテン又はポリエステル／ポリカーボネートコポリマー

10

20

30

40

50

、スチレン系ポリマー材料、ポリアミド、ポリメチルペンテン、ポリエーテルエーテルケトン、及びこれらの組み合わせから選択される、非晶質熱可塑性ポリマー、半結晶性熱可塑性ポリマー、及び透過性熱可塑性ポリマーのうちの1つ以上を含み得る、透明又は実質的に透過性のポリマー材料である。別の実施形態では、シェル102は、透明又は実質的に透過性の半結晶性熱可塑性樹脂、結晶性熱可塑性樹脂、及び複合材、例えば、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択されてもよい。いくつかの実施形態では、シェル102は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートグリコール、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートグリコール、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択されるポリマー材料である。シェル102の弾性ポリマー材料として好適な市販材料の一例は、限定することを意図するものではないが、ポリエチレンテレフタレート（グリコール添加剤を有するポリエステル（PETg））である。好適なPETg樹脂は、例えば、Eastman Chemical（Kingsport, TN）；SK Chemicals（Irvine, CA）；DowDuPont（Midland, MI）；Pacur（Oshkosh, WI）；及びScheu Dental Tech（Iserlohn, Germany）などの様々な商業的供給業者から入手することができる。

10

20

【0029】

いくつかの実施形態では、シェル102は、単一のポリマー材料で作製されてもよく、又は異なるポリマー材料の複数の層を含んでもよい。

【0030】

一実施形態では、シェル102は、実質的に透過性のポリマー材料である。本出願において、実質的に透過性という用語は、電磁スペクトルのうち、ヒトの眼が感じる波長領域（約0.4マイクロメートル（ μm ）～約0.75 μm ）の光を通すが、他の領域の光を拒絶する材料を指す。いくつかの実施形態では、シェル102に選択されたポリマー材料の反射縁部は、ヒトの眼の感度からちょうど外れて、約0.75 μm を超える必要がある。

【0031】

様々な実施形態において、シェル102は、1mm未満の厚さを有するが、歯科矯正装具100の用途に応じて様々な厚さを使用してもよい。様々な実施形態において、シェル102は、約50 μm ～約3,000 μm 、又は約300 μm ～約2,000 μm 、又は約500 μm ～約1,000 μm 、又は約600 μm ～約700 μm の厚さを有する。

30

【0032】

いくつかの実施形態では、構造化表面110を含む層124は、実質的に透過性のポリマーシェル102上に約50 μm ～約1000 μm の厚さで適用されたとき、約400nm～約750nmの可視光に対して実質的に透過性である。様々な実施形態において、シェル102と層124とを組み合わせた厚さを通した可視光透過率は、少なくとも約50%、又は約75%、又は約85%、又は約90%、又は約95%である。

【0033】

一実施形態では、構造化表面110上の微細構造122は、患者の口腔内で有益効果を有することができる1つ以上の治療用薬剤を放出するように構成される。例としては、歯科用組成物に使用されることが多い種類の、フッ化物源、増白剤、抗う歯剤（例えば、キシリトール）、再石灰化剤（例えば、リン酸カルシウム化合物）、酵素、息清涼剤、麻酔剤、凝固剤、酸中和剤及びpH調整剤、イオンリチャージ剤、化学療法剤、免疫応答調節剤、チキソトロップ剤、ポリオール、抗炎症剤、抗菌剤、抗真菌剤、口腔乾燥症治療剤、減感剤などが挙げられるが、これらに限定されない。上記の治療用薬剤の任意のものの組み合わせを使用してもよい。

40

【0034】

いくつかの実施形態では、好適な治療用薬剤としては、カルシウム、リン、及びフッ化物

50

化合物などの再石灰化剤が挙げられる。

【0035】

例えば、いくつかの実施形態では、好適なカルシウム化合物としては、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、カゼイン酸カルシウム、塩化カルシウム、クエン酸カルシウム、グルビオン酸カルシウム、グルセプト酸カルシウム、グリセロリン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、水酸化カルシウム、カルシウムヒドロキシアパタイト、乳酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、酸化カルシウム、パントテン酸カルシウム、リン酸カルシウム、ポリカルボフィルカルシウム、プロピオン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、硫酸カルシウム、並びにこれらの混合物及び組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。これらの化合物により、患者の歯の表面におけるカルシウムヒドロキシアパタイトの脱灰は最小限に留まることが見出された。

10

【0036】

いくつかの実施形態では、歯再石灰化化合物としては、リン酸塩化合物が挙げられる。好適なリン酸塩化合物としては、リン酸アルミニウム、骨質リン酸塩、リン酸カルシウム、オルトリン酸カルシウム、二塩基性無水リン酸カルシウム、リン酸カルシウム-骨灰、二塩基性リン酸カルシウム二水和物、二塩基性無水リン酸カルシウム、二塩基性リン酸カルシウム二水和物、三塩基性リン酸カルシウム、二塩基性リン酸カルシウム二水和物、リン酸二カルシウム、中性リン酸カルシウム、沈降リン酸カルシウム、三級リン酸カルシウム、リン酸三カルシウム、ウイトロカイト、リン酸マグネシウム、リン酸カリウム、二塩基性リン酸カリウム、オルトリン酸水素二カリウム、一リン酸二カリウム、リン酸二カリウム、一塩基性リン酸カリウム、リン酸カリウム、重リン酸カリウム、オルトリン酸二水素カリウム、リン酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、無水リン酸ナトリウム、二塩基性リン酸ナトリウム、オルトリン酸水素二ナトリウム、オルトリン酸水素二ナトリウム十二水和物、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二ナトリウム、及びオルトリン酸ナトリウムが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0037】

歯のミネラル表面に組み込まれたフッ化物化合物は、エナメル質の脱灰を阻害し、歯を保護するのに役立つ。歯のミネラル表面に吸収されたフッ化物化合物は、唾液又は他の供給源からカルシウムイオン及びリン酸イオンを誘引し、これはフルオロアパタイトの形成をもたらす、かつ歯を脱灰から保護する。いかなる理論にも束縛されるものではないが、現在入手可能な証拠は、フルオロアパタイトが天然ヒドロキシアパタイトよりも低い溶解度を示すことを示し、これは、歯が毎日直面する不可避の酸曝露に抵抗するのに役立ち得る。

30

【0038】

歯列矯正患者は、治療の過程にわたって虫歯のリスクが高いと考えられる。市販のフッ化物ワニスは、設計によって非常に粘着性であり、典型的には、適用されるとエナメル質上に数時間残る。アライナトレイなどの歯科装具を装着している歯科矯正患者にとってこれは望ましくなく、それは、ワニス、患者の歯列弓上のアライナのフィット性を妨げ、更にはアライナの素材であるプラスチックに接着してアライナを永久的に反らせ又は変形させる可能性があるからである。一実施形態では、例えば、構造化表面 110 上の微細構造 122 は、患者へのアライメントトレイのフィット性を損なうことなく、又はアライメントトレイの素材であるポリマー材料を破壊することなく、アライメントトレイセットの典型的な装着時間（例えば、7 日）にわたって有益なフッ化物を送達するように構成することができる。

40

【0039】

いくつかの実施形態では、カルシウム化合物、リン酸塩化合物、フッ化物化合物、又はこれらの組み合わせは、カルシウム、リン酸塩又はフッ化物のうちの少なくとも 1 つが、所定の装着時間又はそれを超える期間に、ポリマーシェル 102 の内面 108 に隣接又は接触する患者の歯の表面上の脱灰を実質的に低減又は防止できる十分な量で、構造化表面 110 上の微細構造 122 に存在する。

50

【0040】

別の実施形態では、微細構造122内の治療用薬剤は、ポリマーシェル102の内面108及び外面106のうちの少なくとも1つの上の細菌を低減するように選択された化合物を含む。好適な抗菌化合物又はバイオフィーム低減化合物としては、酸化銀、酸化銅、酸化金、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化クロム、並びにこれらの混合物、合金、及び組み合わせなどの生体適合性金属酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

微細構造122は、任意の抗菌有効量の金属酸化物 MO_x を含むことができる。様々な実施形態では、限定することを意図するものではないが、微細構造122は、 100 cm^2 当たり 100 mg 未満、 40 mg 未満、 20 mg 未満、又は 5 mg 未満の MO_x を含むことができる。金属酸化物としては、酸化銀、酸化銅、酸化金、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化クロム、並びにこれらの混合物、合金、及び組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、限定することを意図するものではないが、金属酸化物は、 $AgCuZnO_x$ 、 Ag ドーブ ZnO_x 、 Ag ドーブ AZO 、 Ag ドーブ TiO_2 、 Al ドーブ ZnO 、及び TiO_x から選択できる。

10

【0042】

いくつかの実施形態では、微細構造122は、1つ以上の抗菌剤を含むことができる。好適な抗菌剤の例としては、アルデヒド（グルタルアルジド（glutaraldehyde）、フタルアルデヒド）、フェノール又は酸の塩、クロルヘキシジン又はその誘導体（アセテート、グルコネート、クロリド、ニトレート、サルフェート又はカーボネートなどの酸付加物を含む）、及びこれらの組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

20

【0043】

抗菌剤の非限定的な例としては、亜鉛塩、酸化亜鉛、スズ塩、酸化スズ、塩化ベンザルコニウム、ヘキシチジン、長鎖アルキルアンモニウム又はピリジニウム塩（例えば、塩化セチルピリジニウム（cetylpyridinium chloride）、塩化テトラデシルピリジニウム）、精油（例えば、チモール）、フラノン、クロルヘキシジン及びその塩形態（例えば、クロルヘキシジングルコネート）、サンギナリン、トリクロサン、塩化スズ、フッ化第一スズ、オクテニジン、非イオン性又はイオン性界面活性剤（例えば、四級アンモニウム化合物）、アルコール（モノマー、ポリマー、モノアルコール、ポリアルコール）、芳香族アルコール（例えば、フェノール）、抗菌ペプチド（例えば、ヒスタチン）、バクテリシン（bactericins）（例えば、ナisin）、抗生物質（例えば、テトラサイクリン）、アルデヒド（例えば、グルタルアルデヒド）、無機及び有機酸（例えば、安息香酸、サリチル酸、脂肪酸など）又はそれらの塩、エステルなどのこのような酸の誘導体（例えば、 p -ヒドロキシベンゾエート又はその他のパラベン、ラウリシジンなどの脂肪酸のグリセロールエステル）、銀化合物、銀塩、銀ナノ粒子、過酸化物（例えば、過酸化水素）、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0044】

様々な実施形態では、微細構造122から放出される治療用薬剤は、ポリマーシェル102の表面上の領域間、及び更には単一領域内で、変動し得る。例えば、ポリマーシェル102の第1の領域120内の微細構造122によって放出される治療用薬剤は、第2の領域130の微細構造122から放出される治療用薬剤とは異なってよく、例えば、第1の領域120ではフッ化物であり、第2の領域130ではリン酸塩であってよい。他の例では、第1の領域120内の微細構造122から放出される治療用薬剤は、互いに異なってもよく、例えば、フッ化物及びリン酸塩が、第1の領域120内の異なる微細構造122から放出され得る。

40

【0045】

別の実施形態では、微細構造122内の治療用薬剤は、領域間及び選択領域内で異なる濃度で放出され得る。例えば、第1の領域120内の微細構造122の治療用薬剤は、第2の領域130内の微細構造122の治療用薬剤とは異なる濃度で放出され得る。いくつか

50

の例では、第1の領域120内の微細構造122の治療用薬剤は、様々な濃度で放出され得る。他の例では、治療用薬剤は、ポリマーシェル102の全領域にわたって、又は異なる領域で、例えば、前面112に沿って、又は側部114A、114Bに沿って、同じ濃度で放出され得る。

【0046】

別の実施形態では、微細構造122から放出される治療用薬剤は、歯科矯正装具100の所定の患者装着時間にわたって放出可能であり得る。いくつかの例では、治療用薬剤は、数秒間、数分間、数時間、数日間、数週間、又は数ヶ月間にわたって放出され得る。加えて、歯科矯正装具の異なる領域は、様々な所定の放出期間の治療用薬剤を有することができる。例えば、1つの領域は、数秒のオーダーの放出期間を有してもよく、別の異なる領域は、数ヶ月のオーダーの放出期間を有してもよい。

10

【0047】

別の実施形態では、構造化表面110上の微細構造122は、治療用薬剤を吸収及び放出することができる。例えば、カルシウム及び／又はリンは、唾液から吸収され、経時的に放出され得る。別の例では、フッ化物、カルシウム、スズ、及び／又はリンは、口腔ケア製品（例えば、練り歯磨き及びすすぎ剤）から吸収され、経時的に放出され得る。

【0048】

別の実施形態では、構造化表面110上の微細構造122は、例えば、患者の口腔内における歯科装具の設置及び除去を容易にすること、患者の口腔内の歯又は組織に対する快適性を改善すること、又はトレー歯列の接触面積を高めて、歯の修復のための構造化表面110からの応力低下及び／又は効果的な力伝達をもたらすこと、を目的として選択されたエラストマーポリマー材料から作製できる。いくつかの例では、エラストマーとしては、ポリイソブレン、ポリブタジエン、クロロプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、フルオロポリマー、ニトリル、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、シリコンゴム、ポリアクリルゴム、フルオロシリコン、フルオロエラストマー、ポリエーテルブロックアミド、クロロスルホン化ポリエチレン（chlorosulfonated polyethylene）、及びエチレンビニルアセテートを挙げることができる。

20

【0049】

別の実施形態では、構造化表面110上の微細構造122は、唾液流体及び他の流体が妨げなく流れるようにし、硬組織の健康を増強及び／又は維持することができる。歯表面が、口腔細菌、食事選択、口腔乾燥症などによって引き起こされる脱灰を受けるとき、構造化表面110上の微細構造122は、歯表面を再石灰化及び水和するための唾液の開放チャネルを提供することができる。唾液の自由流動はまた、治療用薬剤の放出を促進し、治療の有効性を改善することができる。微細構造はまた、治療用薬剤を唾液流内に放出するための表面積の増加をもたらすことができ、これにより、フッ化物又は他の薬剤が妨げなく放出されるようにできる。

30

【0050】

図1に示すように、一実施形態では、構造化表面110をポリマーフィルム124として形成することができる。いくつかの実施形態では、ポリマーフィルム124は、好適な樹脂マトリックスと、樹脂マトリックス中に組み込まれた治療用化合物とを含む樹脂組成物からキャストされる。

40

【0051】

好適な樹脂としては、エポキシ樹脂（カチオン活性エポキシ基を含有する）、ビニルエーテル樹脂（カチオン活性ビニルエーテル基を含有する）、エチレン性不飽和化合物（フリーラジカル活性不飽和基、例えばアクリレート及びメタクリレートを含む）、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。カチオン活性官能基及びフリーラジカル活性官能基の両方を単一化合物中に含有する重合性材料も好適である。例としては、エポキシ官能性（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0052】

本明細書において使用される場合、酸官能性を有するエチレン性不飽和化合物は、エチレ

50

ン性不飽和と、酸及び／又は酸前駆体官能性とを有するモノマー、オリゴマー、及びポリマーを包含する。酸前駆体官能性としては、例えば、無水物、酸ハロゲン化物、及びピロホスフェートが挙げられる。酸官能性を有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、 α 、 β -不飽和酸性化合物、例えば、グリセロールホスフェートモノ（メタ）アクリレート、グリセロールホスフェートジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（例えば、HEMA）ホスフェート、ビス（（メタ）アクリルオキシエチル）ホスフェート、（（メタ）アクリルオキシプロピル）ホスフェート、ビス（（メタ）アクリルオキシプロピル）ホスフェート、ビス（（メタ）アクリルオキシ）プロピルオキシホスフェート、（メタ）アクリルオキシヘキシルホスフェート、ビス（（メタ）アクリルオキシヘキシル）ホスフェート、（メタ）アクリルオキシオクチルホスフェート、ビス（（メタ）アクリルオキシオクチル）ホスフェート、（メタ）アクリルオキシデシルホスフェート、ビス（（メタ）アクリルオキシデシル）ホスフェート、10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート（MDPモノマー）、カプロラクトンメタクリレートホスフェート、クエン酸ジ-又はトリ-メタクリレート、ポリ（メタ）アクリレート化オリゴマレイン酸、ポリ（メタ）アクリレート化ポリマレイン酸、ポリ（メタ）アクリレート化ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリレート化ポリカルボキシル-ポリホスホン酸、ポリ（メタ）アクリレート化ポリクロロリン酸、ポリ（メタ）アクリレート化ポリスルホネート、ポリ（メタ）アクリレート化ポリホウ酸などが挙げられ、これらは、硬化性樹脂系の成分として使用してもよい。また、不飽和炭酸、例えば、（メタ）アクリル酸、芳香族（メタ）アクリレート化酸（例えば、メタクリレート化トリメリット酸）、及びそれらの無水物などのモノマー、オリゴマー、及びポリマーを使用することも可能である。一部の組成物は、少なくとも1個のP-OH部分を有する酸官能性を有する、エチレン性不飽和化合物を含み得る。

10

20

30

40

50

【0053】

光重合性組成物は、フリーラジカル活性官能基を有する化合物を含んでもよく、これは、1つ以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー、オリゴマー、及びポリマーを含み得る。好適な化合物は、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を含有し、付加重合を受けることが可能である。このようなフリーラジカル重合性化合物としては、モノ-、ジ-又はポリ-（メタ）アクリレート（すなわち、アクリレート及びメタクリレート）、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、ステアシルアクリレート、アリルアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、テトラヒドロフルフルル（メタ）アクリレート、ビス[1-（2-アクリルオキシ）]- p -エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-（3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ）]- p -プロポキシフェニルジメチルメタン、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、及びトリスヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリメタクリレート；（メタ）アクリルアミド（すなわち、アクリルアミド及びメタクリルアミド）、例えば、（メタ）アクリルアミド、メチレンビス-（メタ）アクリルアミド、及びジアセトン（メタ）アクリルアミド；ウレタン（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコール（例えば、分子量200~500）のビス-（メタ）アクリレート、米国特許第4,652,274号（Boettcherら）に記載されているようなアクリレート化モノマーの共重合性混合物、米国特許第4,642,126号（Zadorら）に記載されているようなアクリレート化オリゴマー、及び米国特許第4,648,843号（Mitra）に記載されているようなポリ（エチレン性不飽和）カルバモイルイソシアヌレート；並びにビニル化合物、例えば、スチレン、ジアリルフタレート、ジビニルスクシネート、ジビニルアジペート、及びジビニルフタレートが挙げられる。他の好適なフリーラジカル重合性化合物としては、

例えば、国際公開第00/38619号（Guggenbergerら）、国際公開第01/92271号（Weinmannら）、国際公開第01/07444号（Guggenbergerら）、国際公開第00/42092号（Guggenbergerら）に開示されているようなシロキサン官能性（メタ）アクリレート、並びに、例えば米国特許第5,076,844号（Fockら）、米国特許第4,356,296号（Griffithら）、欧州特許第0373384号（Wagenknechtら）、欧州特許第0201031号（Reinersら）、及び欧州特許第0201778号（Reinersら）に開示されているようなフルオロポリマー官能性（メタ）アクリレートが挙げられる。所望される場合、2つ以上のフリーラジカル重合性化合物の混合物を使用することが可能である。

10

【0054】

重合性成分はまた、単一分子内にヒドロキシル基及びフリーラジカル活性官能基を含有してもよい。このような物質の例としては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート）；グリセロールモノー又はジー（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパンモノー又はジー（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールモノー、ジー、及びトリ（メタ）アクリレート；ソルビトールモノー、ジー、トリ、テトラ、又はペンタ（メタ）アクリレート；並びに2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン（bisGMA）が挙げられる。好適なエチレン性不飽和化合物はまた、様々な供給元、例えばSigma-Aldrich, St. Louisから市販されている。必要に応じて、エチレン性不飽和化合物の混合物を使用してもよい。

20

【0055】

樹脂組成物に使用するのに特に有用な光重合性成分としては、PEGDMA（分子量が約400のポリエチレングリコールジメタクリレート）、bisGMA、UDMA（ウレタンジメタクリレート）、GDMA（グリセロールジメタクリレート）、TEGDMA（トリエチレングリコールジメタクリレート）、米国特許第6,030,606号（Holmes）に記載のようなbisEMA6、及びNPGDMA（ネオペンチルグリコールジメタクリレート）が挙げられる。所望の場合、重合性成分の様々な組み合わせを用いることができる。

30

【0056】

例えば、樹脂組成物のいくつかの実施形態は、組成物の総重量に基づいて、おおよそ少なくとも10、20、30、40、50、60、70、80、85、90、92、95、96、98又は99重量%の光重合性成分を含むことができる。いくつかの実施形態では、樹脂組成物は、組成物の総重量に基づいて、約10、20、30、40、50、60、70、80、85、90、92、95、96、98又は99重量%未満の光重合性成分を含むことができる。いくつかの実施形態では、樹脂組成物は、ある範囲、例えば、組成物の総重量に基づいて、約10%重量%～約99%重量%、約10%重量%～約50%重量%、約50%重量%～約99%重量%、又は約40%重量%～約70%重量%の、光重合性成分を含むことができる。

40

【0057】

一実施形態では、樹脂組成物、例えば、1つ以上のエチレン性不飽和化合物の光重合性成分は、樹脂組成物の総重量に基づいて、おおよそ少なくとも10、15、20、25、30、又は40重量%を含む。いくつかの実施形態では、樹脂組成物、例えば、1つ以上のエチレン性不飽和化合物の光重合性成分は、樹脂組成物の総重量に基づいて、約60、70、75、80、85、又は90重量%未満を含む。他の実施形態では、樹脂組成物、例えば、1つ以上のエチレン性不飽和化合物の光重合性成分は、ある範囲、例えば、樹脂組成物の総重量に基づいて、約10%重量%～約90%重量%、約10%重量%～約40%重量%、約60%重量%～約90%重量%、又は約40%重量%～約70%重量%を含む。

【0058】

50

一実施形態では、樹脂組成物、例えば、酸官能性を有する1つ以上のエチレン性不飽和化合物及び開始剤系の光重合性成分は、樹脂組成物の総重量に基づいて、おおよそ少なくとも10、15、20、25、30、又は40%重量を含む。いくつかの実施形態では、樹脂組成物は、酸官能性を有する1つ以上のエチレン性不飽和化合物及び開始剤系の光重合性成分は、樹脂組成物の総重量に基づいて、約60、70、75、80、85、又は90重量%未満を含む。他の実施形態では、樹脂組成物、例えば、酸官能性を有する1つ以上のエチレン性不飽和化合物及び開始剤系の光重合性成分は、ある範囲、例えば、樹脂組成物の総重量に基づいて、約10%重量%～約90%重量%、約10%重量%～約40%重量%、約60%重量%～約90%重量%、又は約40%重量%～約70%重量%を含む。

【0059】

フリーラジカル光重合性樹脂組成物を重合させるのに好適な光開始剤（すなわち、1種以上の化合物を含む光開始剤系）としては、二成分系及び三成分系が挙げられる。典型的な三成分光開始剤は、米国特許第5,545,676号（Palazzoら）に記載されているように、ヨードニウム塩、光増感剤、及び電子供与体化合物を含む。ヨードニウム塩としては、ジアリールヨードニウム塩、例えば、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、及びトリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを挙げることができる。光増感剤としては、400nm～520nm、又は450nm～500nmの範囲内のいくつかの光を吸収するモノケトン及びジケトンを挙げることができる。化合物としては、400nm～520nm又は450nm～500nmの範囲内のいくつかの光を吸収する α ジケトンを挙げることができる。化合物としては、カンファーキノン、ベンジル、フリル、3,3,6,6-テトラメチルシクロヘキサジオン、フェナントラキノン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン及び他の1-アリール-2-アルキル-1,2-エタンジオン、並びに環状 α ジケトンを挙げることができる。電子供与体化合物としては、置換アミン、例えば、エチルジメチルアミノベンゾエートを挙げることができる。カチオン重合性樹脂を光重合させるのに有用な他の好適な3成分光開始剤系は、例えば米国特許出願公開第2003/0166737号（Dedeら）に記載されている。

【0060】

フリーラジカル光重合性組成物を重合するのに好適な他の光開始剤としては、典型的には有効波長範囲（functional wavelength range）が380nm～1200nmであるホスフィンオキシドの部類が挙げられる。有効波長範囲が380nm～450nmである好ましいホスフィンオキシドフリーラジカル開始剤としては、アシル及びピアシルホスフィンオキシド、例えば、米国特許第4,298,738号（Lechtkenら）、米国特許第4,324,744号（Lechtkenら）、米国特許第4,385,109号（Lechtkenら）、米国特許第4,710,523号（Lechtkenら）、及び米国特許第4,737,593号（Ellrichら）、米国特許第6,251,963号（Kohlerら）、並びに欧州特許出願第0173567（A2）号（Ying）に記載されているものを挙げることができる。

【0061】

一実施形態では、樹脂組成物は、樹脂組成物の総重量に基づいて約0.1重量%～約5.0重量%の有効量の1つ以上の光開始剤を含む。

【0062】

組成物は、充填剤も含有し得る。充填剤は、例えば、歯科修復組成物などにおいて現在使用される充填剤のような、歯科用途に使用される組成物への組み込みに好適な広範な物質のうち1種以上から選択することができる。

【0063】

充填剤は、超微粒子状であり得る。充填剤は、単峰性又は複峰性（例えば、二峰性）の粒径分布を有することができる。いくつかの例では、充填剤の最大粒径（粒子の最大寸法、通常は直径）は、20マイクロメートル未満、10マイクロメートル未満、又は5マイク

10

20

30

40

50

ロメートル未満であり得る。いくつかの例では、充填剤の平均粒径は、0.1マイクロメートル未満又は0.075マイクロメートル未満であり得る。

【0064】

充填剤は、無機材料であり得る。また、充填剤は、樹脂系に不溶性である架橋済み有機材料であってもよく、任意選択的に無機充填剤と一緒に充填される。充填剤は、いかなる場合においても、非毒性で、口腔内で使用するのに好適でなければならない。充填剤は、放射線不透過性又は放射線透過性であり得る。充填剤は、典型的には、実質的に水に不溶性である。

【0065】

好適な無機充填剤の例は、天然又は合成の材料で、石英、窒化物（例えば、窒化ケイ素）、例えばZr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn、及びAl由来のガラス、長石質、ホウケイ酸塩ガラス、カオリン、タルク、チタニア、米国特許第4,695,251号（Randklev）に記載のものなどの低モース硬度充填剤、及びサブミクロンシリカ粒子（例えば商標名AEROSILで入手可能なものなどの焼成シリカで、Degussa Corp.（Akron, Ohio）の「OX50」、「130」、「150」及び「200」シリカ、並びにCabot Corp.（Tuscola, Ill.）のCAB-O-SIL M5シリカなど）が挙げられるがこれらに限定されない。好適な有機充填剤粒子の例としては、充填又は非充填粉碎ポリカーボネート、ポリエポキシドなどが挙げられる。

【0066】

非酸反応性充填剤粒子としては、石英、サブミクロンシリカ、及び米国特許第4,503,169号（Randklev）に記載されている種類の非ガラス質微小粒子を挙げることができる。これらの非酸反応性充填剤粒子の混合物、並びに有機及び無機材料から作製された充填剤の組み合わせもまた、企図される。いくつかの実施形態では、充填剤は、シラン処理したジルコニアシリカ（Zr-Si）であり得る。

【0067】

充填剤を含むいくつかの実施形態では、組成物は、組成物の総重量に基づいて、少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、及び少なくとも5重量%の充填剤を含むことができる。

【0068】

いくつかの実施形態では、樹脂組成物は、樹脂組成物の総重量に基づいて約1重量%未満の任意の添加剤、例えば、防腐剤（例えば、BHT）、香味剤、指示薬、染料、顔料、阻害剤、促進剤、粘度調整剤、湿潤剤、緩衝剤、ラジカル及びカチオン性安定剤（例えば、BHT）などを含み得る。

【0069】

様々な実施形態において、フィルム124は、所定の装着時間にわたって持続可能に治療用薬剤を放出する微細構造122をもたらすために必要な厚さを超えない厚さを有することができる。構造化表面110を形成するフィルム層124は、シェル102の寸法公差又は可撓性を実質的に妨げないように十分に薄くなければならない。限定することを意図するものではないが、いくつかの実施形態では、フィルム層124は、1μm未満の厚さを有することができるが、ある期間にわたって必要とされる治療用薬剤放出の程度に応じて、厚さを増して使用してもよい。様々な実施形態において、フィルム層124は、約1nm～約200nm、又は約5nm～約85nm、又は約10nm～約50nm、又は約25nm～約40nmの厚さを有する。

【0070】

本明細書において単なる非限定的な例として提供されるいくつかの実施形態では、好適な薄いフィルム層124は、約0.007g/cm²の重量を有することができる。他の非限定的な例では、好適な薄いフィルム層124は、おおよそ少なくとも0.1、0.2、0.5、0.7、1、2、3、又は6mg/cm²の重量を有することができる。他の非限定的な例では、好適な薄いフィルム層124は、約10、20、30、40、50未満

10

20

30

40

50

、又は更には $70 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満の重量を有することができる。他の非限定的な例では、好適な薄いフィルム層 124 は、約 $0.1 \sim 6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、約 $10 \sim 70 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、約 $0.7 \sim 30 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、約 $0.5 \sim 50 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、又は約 $6 \sim 20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の重量を有することができる。

【0071】

様々な実施形態では、微細構造 122 は、構造化表面 110 上で連続していても不連続でもよい。例えば、図 1 を再び参照すると、構造化表面 110 は、微細構造 122 を実質的に含まない領域 118 と、第 1 の配列の微細構造 122 を含む複数の第 1 の領域 120 と、密な微細構造 122 のアレイを含む第 2 の領域 130 と、様々な形状又は密度の微細構造 122 を有する第 3 の領域 140 と、を含む。例えば、図 2 A は、第 1 の領域 120 における微細構造 122 A を示し、この微細構造は、一様に配列され、図 2 B に示す第 2 の領域における微細構造 122 B のサイズと比較して相対的に大きい。図 2 C の第 3 の領域 140 は、不均一に配列され、様々な形状及びサイズを有する 3D 微細構造 122 C を含む。

10

【0072】

様々な実施形態では、微細構造 122 の 1 つの領域は、ポリマーシェル 102 の表面全体に連続的に、又はポリマーシェル 102 の表面の選択された部分に広がっていてよい。いくつかの実施形態では、微細構造 122 の 2 つ以上の領域は、ポリマーシェル 102 の少なくとも一部分上で均一に又はランダムに変動し得る。例えば、第 1 の形状又はサイズを有する微細構造 122 の第 1 の領域を、ポリマーシェル 102 の第 1 の主外面 106 の前面部分 112 上に配置することができ、異なる形状又はサイズを有する微細構造 122 の第 2 の領域を、ポリマーシェル 102 の第 2 の主内面 108 の側部 114 A 及び 114 B 上にのみ配置することができる。

20

【0073】

様々な実施形態では、構造化表面 110 の微細構造 122 は、三角形、円形、レンズ形、楕円形、円錐形、不規則形、及びこれらの組み合わせが挙げられるがこれらに限定されない、様々な断面形状を有することができる。構造化表面 110 の第 1 の領域における微細構造 122 の断面形状は、構造化表面 110 の他の領域における微細構造の断面形状と同じでも異なっていてよい。

【0074】

微細構造 122 は、ポリマーシェル 102 上の構造化表面 110 上に均一に配列又はランダムに分布することができ、かつポリマーシェル 102 の他の部分にランダムに分布することができる。例えば、微細構造 122 は、第 1 の主外面 106 上に均一に配列され、ポリマーシェル 102 の第 2 の主内面 108 上にランダムに分布することができる。他の例では、微細構造 122 は、側部 114 A 及び 114 B 上に均一に配列され、シェル 102 上の構造化表面 110 の第 2 の主内面 108 の前面 112 上にランダムに分布することができる。

30

【0075】

様々な実施形態では、構造化表面 110 の上方の三次元微細構造 122 の高さ、断面幅、又はその両方は、ポリマーシェル 102 の表面 106、108 上の領域間で変動する可能性があり、選択された領域内でも変動し得る。

40

【0076】

いくつかの実施形態では、微細構造 122 は、構造化表面の少なくとも一部分上の複数の設計された微細構造であってもよく、この複数の微細構造の各微細構造は、少なくとも 1 つのマイクロスケールの断面寸法を有する基部を含む。各微細構造のアスペクト比は、おおそ少なくとも約 0.5 、約 10 以下、又は約 $0.5 \sim 10$ の範囲、例えば、約 $1 \sim 3$ の範囲であり得る。

【0077】

本明細書で使用するとき、「微細構造」は、表面の基底面から突出する容積、又は表面内部に突出するくぼんだ容積によって画定される認識可能な幾何学的形状を有する構造又は

50

特徴部とすることができる。このような構造は、約 $50\mu\text{m}$ 以上、約 $1000\mu\text{m}$ 以下、約 $50\mu\text{m}$ ～約 $1000\mu\text{m}$ の範囲、例えば、約 $200\mu\text{m}$ ～約 $300\mu\text{m}$ の範囲、又は約 $250\mu\text{m}$ の断面寸法を有する基部を含むことができる。本明細書で使用するとき、「設計された微細構造」とは、意図的に形成され、表面に一体化されている微細構造を意味し得る。設計された微細構造は、例えば、表面に固有のパターンを高精細化すること（microreplicating）によって作製されてもよい。設計された微細構造は、噴霧、塗装、浸漬、接着剤結合などによって、粒子を表面にランダムに適用することによって作製される構造とは異なる。

【0078】

非限定的な例として提供されるいくつかの実施形態では、微細構造122の高さは、構造化表面110の平面から測定したときに、約 $25\mu\text{m}$ ～約 $750\mu\text{m}$ で変動し得る。いくつかの実施形態では、微細構造122の高さは、少なくとも約 $50\mu\text{m}$ 、少なくとも約 $100\mu\text{m}$ 、又は少なくとも約 $200\mu\text{m}$ であり得る。同じ又は他の実施形態では、微細構造の高さは、約 $600\mu\text{m}$ 以下、約 $500\mu\text{m}$ 以下、 $300\mu\text{m}$ 以下、又は約 $200\mu\text{m}$ 以下であり得る。微細構造122の高さの典型的な範囲としては、約 $50\mu\text{m}$ ～約 $300\mu\text{m}$ 、又は約 $100\mu\text{m}$ ～約 $200\mu\text{m}$ が挙げられる。いくつかの実施形態では、微細構造122の高さは実質的に同じであるが、良好な性能を維持しながら、高さのいくらかの変動が許容できる。例えば、いくつかの実施形態では、微細構造122の平均高さは、許容可能な性能を維持しながら、 $\pm 50\mu\text{m}$ 変動し得るが、他の実施形態では、平均高さは $\pm 10\mu\text{m}$ 変動してもよく、更に他の実施形態では、平均高さは $\pm 1\mu\text{m}$ 変動し得る。

【0079】

一例として提供されるいくつかの実施形態では、微細構造122は、構造化表面110上で約 $100/\text{cm}^2$ ～約 $6000/\text{cm}^2$ 、約 $100/\text{cm}^2$ ～約 $3500/\text{cm}^2$ 、又は約 $200/\text{cm}^2$ ～約 $2500/\text{cm}^2$ の平均密度を有する。

【0080】

いくつかの例示的な実施形態では、微細構造122は、約 $50\mu\text{m}$ ～約 $2000\mu\text{m}$ 、又は約 $200\mu\text{m}$ ～約 $1000\mu\text{m}$ の平均周期（すなわち、隣接する微細構造間の中心から中心までの距離）を有する。微細構造122の平均周期は実質的に同じであってもよいが、このような配列は必須ではない。いくつかの例では、複数の設計された微細構造の隣接する微細構造間の平均周期は、基部の断面幅など、最小断面寸法の少なくとも1倍かつ5倍以下であり得る。

【0081】

ここで図3を参照すると、歯科矯正装具100のシェル102は、患者の歯200に概ね適合するが、患者の最初の歯の配置とのアライメントからわずかに外れる弾性ポリマー材料である。いくつかの実施形態では、シェル102は、実質的に同じ形状又は成型型を有する一群又は一連のシェルのうちの1つであってもよいが、異なる材料から形成されて、患者の歯を動かす必要に応じて異なる剛性又は弾力性を提供する。このようにして、一実施形態では、患者又はユーザーは、各治療段階中、患者の所望の使用時間又は各治療段階の治療期間に応じて、歯科矯正装具のうちの1つを交互に使用してもよい。

【0082】

シェル102を歯200の上に保持するためのワイヤ又は他の手段が設けられなくてもよいが、いくつかの実施形態では、歯上の個別のアンカーにシェル102内の対応する受け部又は開口部を設け、シェル102がそのようなアンカーが存在しなければ不可能な維持力又は他の方向の歯科矯正力を適用することができるようにすることが望ましい又は必要である場合がある。

【0083】

シェル102は、例えば、日中及び夜間使用、機能中又は非機能中（咀嚼中対非咀嚼中）、社会的場面（外観がより重要となり得る）及び非社会的場面（美観が重要要因ではない場合がある）に合わせて、又は、歯の移動を加速したいという患者の要望に基づいて（任意に、各治療段階で、剛直性の低い装具ではなく、より剛直な装具をより長時間使用する

ことによって)、カスタマイズされてもよい。

【0084】

例えば、一態様では、患者には、歯の位置を保持するために主に使用され得る透明な歯科矯正装具と、各治療段階で歯を移動させるために主に使用され得る不透明な歯科矯正装具と、を提供してもよい。したがって、日中、社会的場面で、さもなければ患者が身体的外観をより切実に意識する環境で、患者は透明な装具を使用し得る。更に、夕方又は夜間、非社会的場面で、さもなければ身体的外観があまり重要でない環境で、患者は、異なる量の力を提供するように構成された、さもなければ、より剛直な構成を有して各治療段階での歯の移動を加速する、不透明な装具を使用し得る。このアプローチは繰り返されて、各治療段階中に装具の対の各々が交互に使用されてもよい。

10

【0085】

図3を参照すると、様々な実施形態によるシステム及び方法は、歯科矯正治療の各治療段階に対して、各々同じ材料又は異なる材料から形成された、複数の漸進的位置調整装具を含む。歯科矯正装具は、患者の上顎又は下顎202において個々の歯200を漸進的に整復するように構成されてもよい。いくつかの実施形態では、キャビティ104は、選択された歯が整復されるように構成され、一方でその他の歯は、整復しようとする1本又は複数の歯に対して弾力的な整復力を加えたときに、整復装具を所定の位置に保持するための基部又はアンカー領域として表される。

【0086】

歯200の上に弾性ポジショナーシェル102を配置することにより、制御された力が特定の場所に加えられ、歯を新たな配置に徐々に移動させる。異なる構成を有する逐次的な装具を用いたこのプロセスの繰り返しにより、最終的に患者の歯を、一連の中間配置を経て最終的な所望の配置に移動させる。

20

【0087】

上述のように、いくつかの実施形態では、構造化表面110上の微細構造122は、キャスティング硬化、高精細化(microreplication)、及びこれらの組み合わせを使用して形成され、次いで、実質的に平坦なポリマー材料のシートに積層されてもよく、又は接着剤の層を任意選択的に使用して構成要素を結合してもよい。構造化表面110が適用されるポリマーシートの主面は、任意に、例えば構造化表面110とシェル102との間の付着性を強化するために、構造化表面110を適用する前に、化学的又は機械的に処理されてもよい。

30

【0088】

次いで、複数のキャビティ104がポリマー材料のシート内に形成されて歯科矯正装具100を形成してもよく、該キャビティは、1本以上の歯を受け入れるように構成される。キャビティ104は、熱成形、レーザー加工、化学的又は物理的エッチング、及びこれらの組み合わせを含む、任意の好適な技法によって形成され得る。

【0089】

別の実施形態では、歯形状の104キャビティは、ポリマー材料のシート内に形成されて、シェル様の歯科矯正用歯科装具100を形成してもよく、その後、微細構造122をキャビティ104の全部又は所望の部分を覆うように形成又は適用してもよい。いくつかの実施形態では、構造化表面110は、歯保持キャビティ104の反対側の歯科装具100の外表面106の全部又は所望の部分にも形成又は適用されてもよい。

40

【0090】

別の実施形態において、シェル様歯科矯正歯科装具100は、ステレオリソグラフィ、熱溶解積層法、ステレオリソグラフィ(SLA)、逆液槽重合(inverse vat polymerization)、インクジェット／ポリジェット印刷、又はその他の積層造形(additive manufacturing)方法などの、三次元(3D)プリンティングプロセス(例えば、積層造形)を使用して形成されてもよい。いくつかの実施形態では、微細構造122は、3Dプリンティングプロセス中にポリマーシェル102の少なくとも1つの表面106、108上に印刷されてもよく、又は構造化表面110が3Dプリンティング又は熱成形後に表面1

50

06、108上に適用されてもよい。いくつかの実施形態では、微細構造122は、シェル102と同じ材料から作製されてもよい。いくつかの例では、シェル102は、一体型材料、例えば、単一の均一な材料を含んでもよい。一体型材料は、単一のポリマー、又は1つ以上のポリマーの均質混合物を含んでもよい。例えば、取り外し可能な歯科装具100は、単一の連続3Dプリント又は熱成形された構成要素からなってもよい。他の例では、シェル102は、多層材料を含んでもよい。多層材料は、異なる弾性率を有する複数の層でシェル102の1つ以上の部分を形成することを可能にして、力特性、変位特性、又はその両方の選択を可能にし得る。多層材料は、単一の材料、例えば、単一のポリマーの複数の層、又は複数の材料、例えば、2種以上のポリマー、ポリマー及び別の材料の複数の層を含んでもよい。好適なポリマーとしては、(メタ)アクリレートポリマー、エポキシ、シリコン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、チオール-エンポリマー、ウレタン(メタ)アクリレートポリマー、ポリアルキレンオキシドジ(メタ)アクリレート、アルカンジオールジ(メタ)アクリレート、脂肪族(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレートなどのアクリレートポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール(PETG)などのポリエチレンテレフタレート系ポリマー、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニルなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

10

【0091】

例えば、歯科矯正歯科装具100は、多層又は多材料の、3Dプリントされた(すなわち、積層造形によって作製された)構成要素からなってもよい。好適な3Dプリンティング技術としては、ステレオリソグラフィ(SLA)、逆液槽重合、インクジェット/ポリジェット印刷、熱溶解積層法、又はその他の積層造形方法が挙げられる。特定の実施形態では、シェルの1つの表面上の微細構造122は、シェル102自体又は同じ若しくは異なる表面上の他の微細構造とは異なる材料又は材料特性を含んでもよい。シェル及び/又は微細構造が、例えば、ポリジェット印刷によって作製される例では、プリンタは、一回の印刷で複数の材料を印刷するように構成されてもよく、それによって、第1の材料を歯科装具の特定の構成要素(例えば、シェル102)とし、第2の材料を微細構造122とすることが可能になる。更に、ポリジェット積層造形では、弾性率は、シェル102にわたって選択的に変動してもよく、例えば、シェル、微細構造の異なる領域(例えば、内面と外面)、又はシェルの異なる部分に使用される弾性率とは異なる弾性率が微細構造に使用されてもよい。

20

30

【0092】

図4は、任意選択のプライマー接着剤層304でコーティングされた熱可塑性ポリマー基材302を含む歯科装具構成要素300の例を示す。構造化層308は、プライマー接着剤層304上に存在し、そこから外向きに延びる三次元(3D)微細構造306を含む表面307を含む。いくつかの例では、好適なプライマー接着剤層304は、シラン、エチレン性不飽和シラン、エチレン性不飽和化合物、酸官能性を有するエチレン性不飽和化合物、溶媒、開始剤系、及び湿潤剤から選択される成分を含むことができる。構成要素300は、その後、歯保持キャビティの好適な配列を含むように、例えば熱成形、レーザアブレーションなどの好適な方法によって処理することができる。

【0093】

40

図5は、図4の歯科装具構成要素を形成するために使用できるサブアセンブリ310の断面分解図を示す。サブアセンブリ310は、熱可塑性基材312と、任意選択のプライマー接着剤層314と、を含む。硬化性樹脂組成物を、好適な微細構造化ツール318上にキャストし、次いで微細構造化ツール318から分離して、その第1主面315から外向きに延びる微細構造317を有する微細構造化フィルム層316を形成できる。いくつかの実施形態では、硬化性樹脂組成物は光硬化性であり、化学硬化、光硬化、UV硬化、又は電子ビーム硬化を含むがこれらに限定されない任意の好適な技法によって硬化することができる。

【0094】

いくつかの実施形態では、サブアセンブリ310の微細構造化ツール318は、弾性ポリ

50

マー材料であり、透過性、半透過性、又は不透明であってもよい。いくつかの実施形態では、ツール 318 は、例えば、ポリカーボネート、熱可塑性ポリウレタン、アクリル、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリプロピレン／エチレンコポリマー、環状オレフィンポリマー／コポリマー、ポリ-4-メチル-1-ペンテン又はポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、スチレン系ポリマー材料、ポリアミド、ポリメチルペンテン、ポリエーテルエーテルケトン、及びこれらの組み合わせから選択される、非晶質熱可塑性ポリマー、半結晶性熱可塑性ポリマー、及び透過性熱可塑性ポリマーのうちの1つ以上を含み得る、透明又は実質的に透過性のポリマー材料である。別の実施形態では、ツール 318 は、透明又は実質的に透過性の半結晶性熱可塑性樹脂、結晶性熱可塑性樹脂、及び複合材、例えば、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエ 10
ステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択されてもよい。いくつかの実施形態では、ツール 318 は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートグリコール、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートグリコール、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択されるポリマー材料である。ツール 318 の弾性ポリマー材料として好適な市販材料の一例は、限定することを意図するものではないが、PETg である。好適な PETg 樹脂は、例えば、Eastman Chemical (Kingsport, TN); SK Chemicals (Irvine, CA); DowDuPont (Midland, MI); Pacur (Os 20
hkosh, WI); 及び Scheu Dental Tech (Iserlohn, Germany) などの様々な商業的供給業者から入手することができる。

【0095】

いくつかの実施形態では、ツール 318 は、単一のポリマー材料で作製されてもよく、又は異なるポリマー材料の複数の層を含んでもよい。いくつかの実施形態では、ツール 318 は、金属表面で作製されてもよい。ツール 318 は、平坦なシート又はスチールロールの形態であってもよく、ここで、設計された微細構造のメス型画像は、フォトリソグラフィ又はレーザーエッチング、ダイヤモンド旋削などによって彫ることができる。いくつかの実施形態では、ツール 318 は、銅、ニッケル、ステンレス鋼、及びこれらの組み合わせで作製することができる。 30

【0096】

微細構造化フィルム層 316 の第 2 主面 319 は、プライマー接着剤層 314 に、又は基材 312 上に直接、付着されてもよい。

【0097】

微細構造化フィルムツール 318 上の樹脂硬化工程は、微細構造化フィルム層 316 の第 2 主面 319 がプライマー接着剤層 314、又は基材 312 に付着される前又は後に完了することができる。いくつかの実施形態では、微細構造化フィルムツール 318 を微細構造化フィルム層 316 から単に剥離することによって、フィルムツール 318 をフィルム層 316 から除去して、微細構造 317 を露出することができる。限定することを意図しない様々な実施形態では、微細構造化ツールは、微細構造化ポリマーフィルム、金属箔な 40
どを含み得る。

【0098】

実施形態を、以下の非限定的な実施例を参照して、以下に記載する。

【実施例】

【0099】

再び図 5 を参照すると、熱可塑性基材 312 は、光学的に透明な 0.75 mm 厚の PETg フィルムで、直径 12.5 cm、Scheu Dental Tech (Iserlohn, Germany) から商品名 DURAN で入手可能であった。

【0100】

プライマー接着剤 314 は、3M Co (St. Paul, MN, USA) から商品名 3 50

M SCOTCHBOND UNIVERSAL ADHESIVE (SBU) で入手可能な歯科用接着剤であった。

【0101】

キャストイングー硬化用樹脂組成物 316 は、3M Co. (St. Paul, MN, USA) から商品名 3M CLINPRO SEALANT で入手可能な歯科用シーラントであった。3M CLINPRO SEALANT は、治療用フッ化物化合物を有する光硬化性 TEGDMA 系樹脂である。

【0102】

キャストフィルムツール 318 は、液体樹脂 316 を成形するためのポリマー（例えば、ポリプロピレン）高精細フィルム（microreplication film）であった。キャストフィルムツール 318 内のキャビティは、直径約 300 μm 、深さ約 150 μm 、約 4500 穴／インチで、各穴の間の中心間隔が約 350 μm である円筒状の穴を含んでいた。

【0103】

株式会社キーエンス（日本、大阪）から入手可能なキーエンス VHX デジタルマイクロスコープを用いて得られたキャストフィルムツール 318 の断面図及び平面図を、図 6A 及び図 6B に示す。

【0104】

図 7 の概略図を参照すると、第 1 工程 400 において、SBU 接着剤プライマー 404 の薄い均一なコーティングを、直径 12.5 cm の DURAN PET g ディスク 402 の 1 つの表面に、スキージを用いて適用した。プライマー層 404 を、オイルフリー圧縮空気で 20 秒間穏やかに乾燥した後、3M から商品名 S10 ELIPAR LED ライトで入手可能な LED ライトから発光された可視青色光で 2 分間架橋して、第 1 の構成要素 403 を形成した。

【0105】

ここで図 8 を参照すると、第 2 工程 410 において、上記のキャストフィルムツール材料 414 を 12.5 cm の正方形に切断した。青色波長をカットするため、金色の室内光の下で、樹脂シーラント 412（3M CLINPRO SEALANT）を、ツールの表面全体にスキージを用いて適用して、空気閉じ込めを伴わずに全ての円筒形キャビティ 415 に充填した。全ての閉じ込められた空気を樹脂 412 及びツールキャビティ 415 から除去するために、コーティングされたツール 414 をデシケータ内で 10 分間真空引きした。全てのキャビティ 415 が気泡を含まないことを確実にした後、樹脂 412 を必要に応じて追加又は除去して、キャビティ間のランドスペース（厚さ約 1 mil）を覆い、露出した主面 411 を有する第 2 の構成要素 417 を形成した。

【0106】

ここで図 9 を参照すると、第 3 工程 420 において、樹脂充填された第 2 の構成要素 417 の主面 411（図 8）を、第 1 の構成要素の接着剤層 404（図 7）に、表面間に空気を閉じ込めることなく、積層した。得られたサンドイッチ構造 430 を、2 枚のガラス板（7 インチ×5 インチ×0.5 インチ）の中心に配置した（図 9 には示されていない）。上部ガラス板に、2 kg のおもりを負荷し（図 9 には示されず、矢印 434 によって概略的に示される下向きの圧力）、サンドイッチ構造 430 内の良好な層間接触を確保した。次いで、層 404、412 を、S10 Elipar LED ライトによって発光された可視青色光 432 を用いて、4 分間の曝露時間で重合させた。次に、サンドイッチ構造 430 をガラス板の間から取り出し、層 404、412 を、Clearstone Technologies (Hopkins, MN, USA) から商品名 CF2000 で入手可能な UV-Vis LED ライトを用いて更に 4 分間更に重合した。

【0107】

図 10 に概略的に示される最終工程 440 では、キャストイングツール 414 を硬化樹脂層 448 から除去して微細構造 446 を露出させ、樹脂層 448 が硬化プライマー接着剤層 444 を介して基材 402 に付着された物品 450 を作製した。

【0108】

10

20

30

40

50

図 10 の物品 450 の一部上の 3D 微細構造化コーティングのトポグラフィ図を図 11 に示す。

【0109】

一実施形態では、次に、図 10 の物品 450 を熱成形して、患者の歯に隣接して配置することが意図されたその内面上に微細構造を有するアライナトレイにした。

【0110】

別の実施形態では、図 10 の物品 450 を熱成形してアライナトレイにした後、ツール 414 を物品から分離して、患者の歯に隣接して配置することが意図されたその内面上の微細構造を露出した。いくつかの例では、物品 450 のポリマー表面とツール 414 のポリマー表面とを一緒に熱成形して積層構造体とし、次いでツール 414 のポリマー表面を物品 450 から（例えば歯科装具）除去して、3D 微細構造を露出させる。

【0111】

フッ化物放出率試験については、フッ化物放出率を、T70 滴定機（Mettler Toledo (Columbus, OH, USA) から入手可能）で測定した。フッ化物放出率用の試料を測定する日ごとに、測定前にまず、フッ化物電極（Cole-Parmer (Vernon Hills, IL, USA) から入手可能）を、総イオン強度調整緩衝剤（TISAB II）から調製した百万分率（ppm）のフッ化物基準で校正した。フッ化物放出率を、フッ化物標準検量線に対して計算した。

【0112】

実施例 1

上記のプロセスを使用して、図 11 に示すように、3M CLINPRO SEALANT を使用して、30mil の PETG 基材上に、直径約 100 μm 、高さ約 150 μm 、及び約 250 μm のポスト間隔を有する円筒形ポストを含む硬化した微細テクスチャ化表面を作製した。微細構造化コーティングの重量は、0.007 g/cm² であった。コーティング 1 回当たり合計 5 枚の PETG ディスク（直径 2 cm）を作製し、各ディスクを、25 mL の MilliQ 水と共にプラスチック遠心管（50 mL）に 37°C で保存した。遠心管を、内容物を立てた状態で 37°C のオープン内でエージングした。実験は、1 週間にわたって実施し、データ収集点を 1 日後、3 日後、及び 7 日後とした。各時点で、各遠心管から 5 mL のアリコートに 5 mL の TISAB II と混合し、校正されたイオン選択性電極を使用して、F⁻イオン（ppm）を測定した。

【0113】

表 1 は、微細構造化フッ化物放出コーティングを有する基材とコーティングなしの対照基材との間の 0～7 日間の期間にわたるフッ化物イオン放出率の差を示す。

【表 1】

表 1. キャスター硬化微細構造化表面からのフッ化物イオン放出率

試験時間間隔	F ⁻ イオン放出率 ppm 対照	F ⁻ イオン放出率 ppm コーティングされた実施例 1
0 日目	0.0	0.0
1 日目	0.04	0.19
3 日目	0.06	0.28
7 日目	0.09	0.33

【0114】

本発明の様々な実施形態を説明した。これらの実施形態及び他の実施形態は、以下の特許請求の範囲内にある。

実施形態

1. 1 本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを備えるポリマー基材と、基材上の、設計された微細構造の配列と、を含む、歯科装具であって、設計された微細構造は治療用薬剤を含む、歯科装具。

2. 設計された微細構造の配列が、ポリマー基材の表面から上向きに延びる三次元の設計

された微細構造のアレイを含む、実施形態 1 に記載の歯科装具。

3. 三次元の設計された微細構造が、三角形、円形、レンズ形、楕円形、円錐形、及びこれらの組み合わせから選択される断面形状を有する、実施形態 2 に記載の歯科装具。

4. 三次元の設計された微細構造が、ポリマー基材の表面の 1 つの領域にわたって連続している、実施形態 2 又は 3 に記載の歯科装具。

5. 三次元の設計された微細構造が、ポリマー基材の表面上にランダムに分布している、実施形態 2 又は 3 に記載の歯科装具。

6. 治療用薬剤が、フッ化物化合物、カルシウム化合物、リン酸塩化合物、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 2 ～ 5 のいずれか一つに記載の歯科装具。

7. フッ化物化合物が、歯科装具の所定の患者装着時間にわたって三次元の設計された微細構造から放出可能である、実施形態 6 に記載の歯科装具。

8. ポリマー基材が、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択される熱可塑性ポリマーを含む、実施形態 2 ～ 7 のいずれか一つに記載の歯科装具。

9. ポリマー基材が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートグリコール、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートグリコール、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択されるポリマー材料である、実施形態 8 に記載の歯科装具。

10. 約 400 ナノメートル (nm) ～約 750 nm の波長を有する入射光の少なくとも 60 % を透過する、実施形態 1 ～ 9 のいずれか一つに記載の歯科装具。

11. 約 400 ナノメートル (nm) ～約 750 nm の波長を有する入射光の少なくとも 90 % を透過する、実施形態 10 に記載の歯科装具。

12. 1 本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティを備えるポリマー基材と、ポリマー基材の主面上のポリマーフィルムと、

を含む、歯科装具であって、ポリマーフィルムの表面は該表面から上向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含み、三次元の設計された微細構造は歯科装具の所定の患者装着時間にわたって三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む、歯科装具。

13. ポリマー基材とポリマーフィルムとの間に接着剤層を更に含む、実施形態 12 に記載の歯科装具。

14. 接着剤層が、基材の主面上に実質的に連続的に延びる、実施形態 13 に記載の歯科装具。

15. 接着剤が、約 1 ナノメートル～約 25 マイクロメートルの厚さを有する、実施形態 13 又は 14 に記載の歯科装具。

16. ポリマーフィルムが、約 50 マイクロメートル (μm) ～約 3,000 μm の厚さを有する、実施形態 12 ～ 15 のいずれか一つに記載の歯科装具。

17. 基材が、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択される熱可塑性ポリマーを含む、実施形態 12 ～ 16 のいずれか一つに記載の歯科装具。

18. ポリマーフィルムの表面が少なくとも第 1 の領域と第 2 の領域とを含み、第 1 の領域における三次元の設計された微細構造のアレイが第 2 の領域におけるアレイとは異なる、実施形態 12 ～ 17 のいずれか一つに記載の歯科装具。

19. 第 1 の領域における三次元の設計された微細構造の断面形状が、第 2 の領域における三次元の設計された微細構造の断面形状とは異なる、実施形態 18 に記載の歯科装具。

20. 第 1 の領域における三次元の設計された微細構造の高さが、第 2 の領域における三

10

20

30

40

50

次元の設計された微細構造の高さとは異なる、実施形態 18 又は 19 に記載の歯科装具。

21. 第 2 の領域において三次元の設計された微細構造の高さが変動する、実施形態 18 に記載の歯科装具。

22. 第 1 の領域の三次元の設計された微細構造の断面幅が、第 2 の領域における三次元の設計された微細構造の断面幅とは異なる、実施形態 18、19、20 又は 21 に記載の歯科装具。

23. 第 1 の領域において三次元の設計された微細構造から放出される治療用薬剤が、第 2 の領域において三次元の設計された微細構造から放出される治療用薬剤と異なる、実施形態 18、19、20、21、又は 22 に記載の歯科装具。

24. 第 1 の領域における三次元の設計された微細構造の治療用薬剤が、第 2 の領域における三次元の設計された微細構造の治療用薬剤と異なる濃度で放出される、実施形態 18、19、20、21、22 又は 23 に記載の歯科装具。

25. 三次元の設計された微細構造が、ポリマーフィルムの外向き表面上で連続している、実施形態 12～24 のいずれか一つに記載の歯科装具。

26. 三次元の設計された微細構造が、ポリマーフィルムの外向き表面上で不連続である、実施形態 12～24 のいずれか一つに記載の歯科装具。

27. 三次元の設計された微細構造が、ポリマーフィルムの外向き表面上にランダムに分布している、実施形態 12～24 のいずれか一つに記載の歯科装具。

28. 三次元の設計された微細構造の断面形状が、三角形、円形、レンズ形、楕円形、円錐形、及びこれらの組み合わせから選択される、実施形態 12～27 のいずれか一つに記載の歯科装具。

29. 約 400 ナノメートル (nm)～約 750 nm の波長を有する入射光の少なくとも 90% を透過する、実施形態 12～28 のいずれか一つに記載の歯科装具。

30. 歯科装具を製造する方法であって、

第 1 のポリマーフィルムの第 1 主面に、第 2 のポリマーフィルムの第 1 主面を付着して、積層構造体を形成することであって、第 2 のポリマーフィルムの第 2 主面はそこから外向きに延びる三次元の設計された微細構造のアレイを含み、三次元の設計された微細構造は三次元の設計された微細構造から放出可能な化合物を含む、形成することと、

1 本以上の歯を受け入れるように構成されたキャビティの配列を含むように、積層構造体を形づけることと、

を含む、方法。

31. ポリマー樹脂をツールの表面にキャストすることによって、第 2 のポリマーフィルム上に三次元の設計された微細構造のアレイを形成することを含む、実施形態 30 に記載の方法。

32. 積層構造体を形づけることが、積層構造体を熱成形することと、第 2 のポリマーフィルムをツールから除去して、キャビティの配列を積層構造体内に形成することと、を含む、実施形態 30 又は 31 に記載の方法。

33. 第 1 のポリマーフィルムが、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択される熱可塑性ポリマーを含む、実施形態 30～32 のいずれか一つに記載の方法。

34. 第 2 のポリマーフィルムが、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエステル／ポリカーボネートコポリマー、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、スチレン系コポリマー、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリトリメチレンテレフタレート、並びにこれらの混合物及び組み合わせから選択される熱可塑性ポリマーを含む、実施形態 30～33 のいずれか一つに記載の方法。

35. 第 1 のポリマーフィルムの第 1 主面が接着剤層を含む、実施形態 30～34 のい

10

20

30

40

50

れか一つに記載の方法。

36. 接着剤層が、プライマー、結合剤、及びこれらの組み合わせを含む、実施形態35に記載の方法。

37. 三次元の設計された微細構造が、三角形、円形、レンズ形、楕円形、円錐形、及びこれらの組み合わせから選択される断面形状を有する、実施形態30～36のいずれか一つに記載の方法。

38. 三次元の設計された微細構造が、第2のポリマーフィルムの第2主面の1つの領域にわたって連続している、実施形態30～37のいずれか一つに記載の方法。

39. 三次元の設計された微細構造が、第2のポリマーフィルムの第2主面上にランダムに分布している、実施形態30～37のいずれか一つに記載の方法。

40. 歯科装具が、約400ナノメートル(nm)～約750nmの波長を有する入射光の少なくとも60%を透過する、実施形態30～39のいずれか一つに記載の方法。

41. 歯科装具が、約400ナノメートル(nm)～約750nmの波長を有する入射光の少なくとも90%を透過する、実施形態40に記載の方法。

42. 歯科治療の方法であって、

歯科装具を1本以上の歯の周りに位置決めすることであって、歯科装具が、1本以上の歯を受け入れるための複数のキャビティと、歯科装具の露出表面上の三次元の設計された微細構造のアレイと、を含み、設計された微細構造は1つ以上の治療用薬剤を含む、位置決めすることと、

治療用薬剤を患者の口腔内に放出することと、

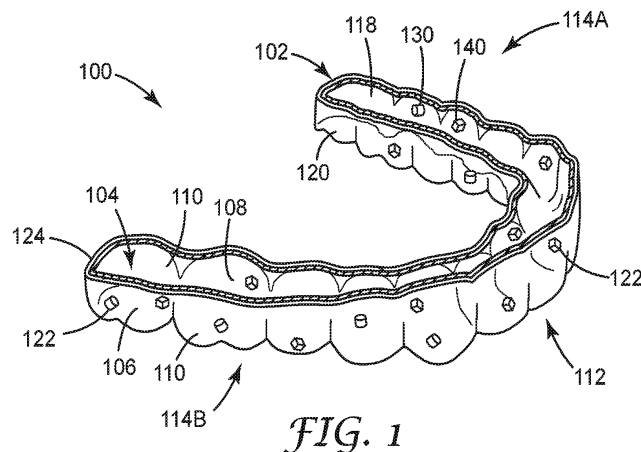
を含む、方法。

43. 治療用薬剤が、フッ化物を含む、実施形態42に記載の方法。

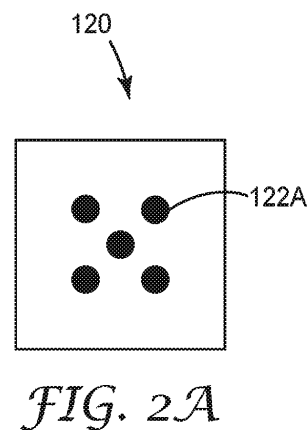
44. 治療用薬剤が、所定の放出期間にわたって患者の歯の上に徐々に放出される、実施形態41又は42に記載の方法。

【図面】

【図1】



【図2A】



10

20

30

40

50

【図 2 B】

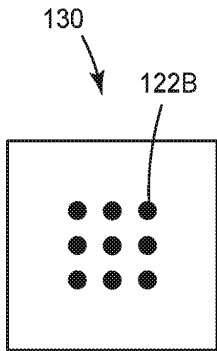


FIG. 2B

【図 2 C】

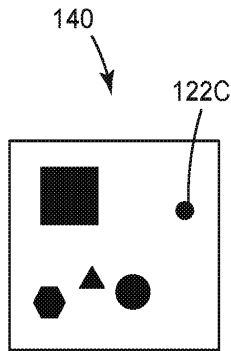


FIG. 2C

【図 3】

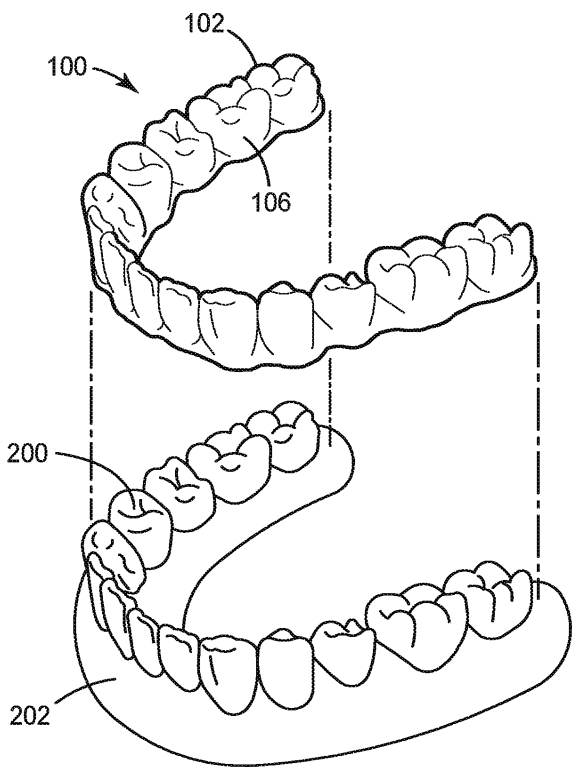


FIG. 3

【図 4】

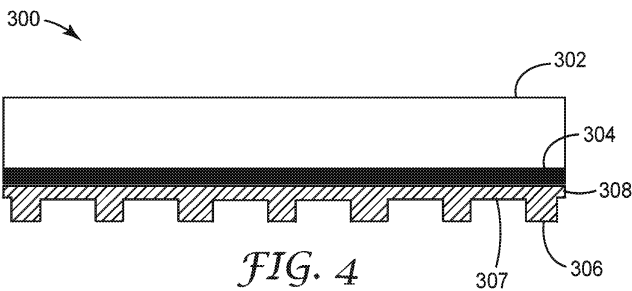


FIG. 4

10

20

30

40

50

【図 5】

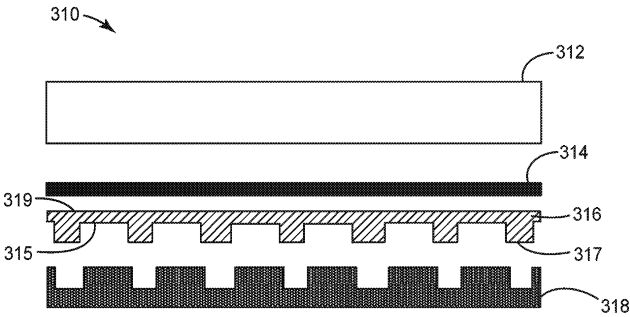


FIG. 5

【図 6 A】

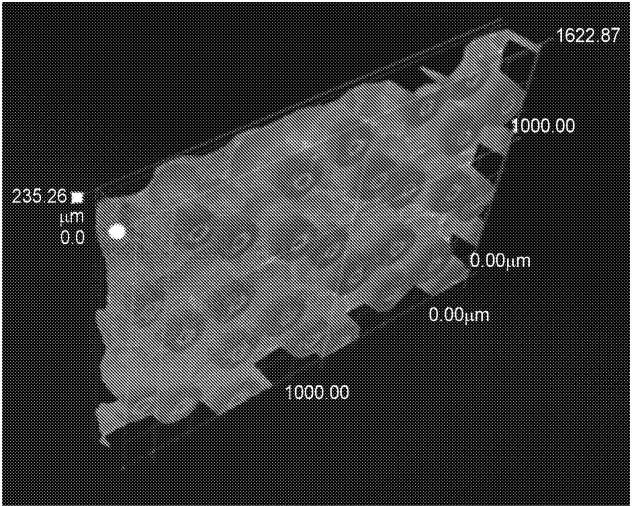


FIG. 6A

【図 6 B】

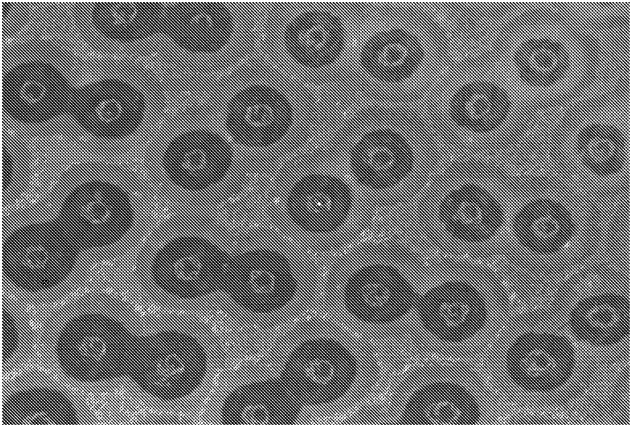


FIG. 6B

【図 7】

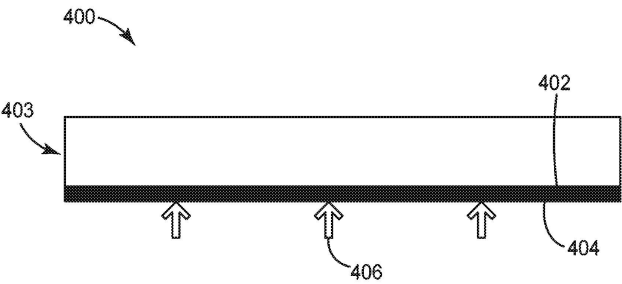


FIG. 7

10

20

30

40

50

【図 8】

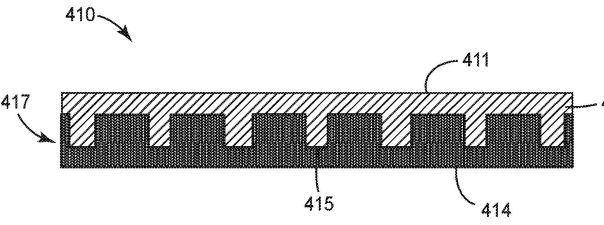


FIG. 8

【図 9】

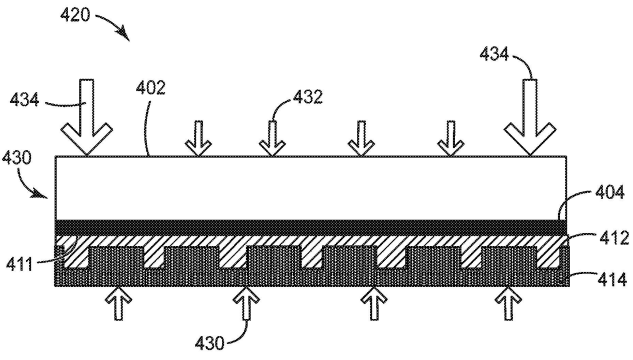


FIG. 9

【図 10】

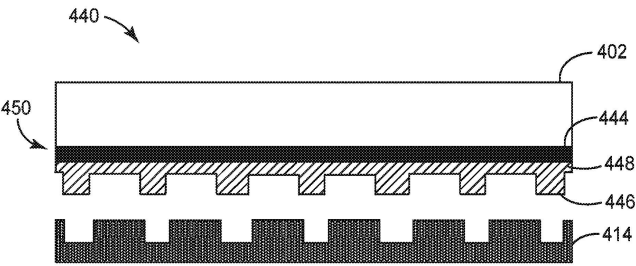


FIG. 10

【図 11】

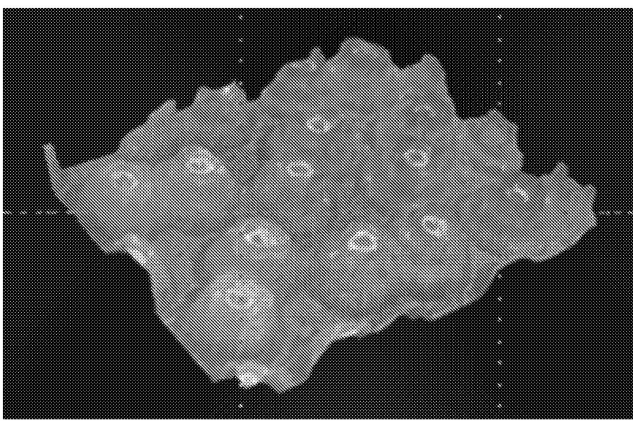


FIG. 11

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2019/058712
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See Supplemental Box		
According to International Patent Classification (IPC)		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61C, A61Q, B33Y		
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) FAMPAT: protrusion, microstructure, bead, capsule, embed, enclose, projection, therapeutic, whitening, mineralise, fluoride, particulate, orthodontic, retainer, aligner, tray, 3d, three dimensional and related terms.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2016/0278902 A1 (ZEGARELLI, P. J.) 29 September 2016 Column 2 lines 60-63 Column 6 lines 34-37 Column 7 lines 36-42 Column 8 lines 38-41 Column 9 lines 20-25 Figures 2, 3, 5, 7 and 10	1-7 8-21
X	US 6126443 A (BURGIO, P. A.) 3 October 2000 Paragraphs 0045, 0065, 0120, 0133 Figures 2 and 3	1-7 8-21
X	US 8439674 B2 (LI, C. ET AL.) 14 May 2013 Column 3 lines 12-14, 20-23 Column 5 lines 20-25 Column 6 lines 52-55 Figure 2E	1-7
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 20/11/2019 (day/month/year)		Date of mailing of the international search report 28/11/2019 (day/month/year)
Name and mailing address of the ISA/SG  Intellectual Property Office of Singapore 1 Paya Lebar Link, #11-03 PLQ 1, Paya Lebar Quarter Singapore 406533 Email: pct@ipos.gov.sg		Authorized officer Amylia Abdul Ghani (Dr) IPOS Customer Service Tel. No.: (+65) 6339 8616

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2019/058712

Note: This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in this International Search Report. This Authority is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6126443 A	03/10/2000	DE 69918305 T2 AU 4997799 A EP 1104265 A1 JP 2002522152 A WO 00/09036 A1 CA 2338552 A1	21/07/2005 06/03/2000 06/06/2001 23/07/2002 24/02/2000 24/02/2000
US 2016/0278902 A1	29/09/2016	US 2014/0011162 A1 US 2016/0278903 A1 WO 2014/070260 A2 US 2016/0278901 A1 US 2016/0278900 A1 EP 2869784 A2 CA 2878364 A1 US 2015/0282913 A1	09/01/2014 29/09/2016 08/05/2014 29/09/2016 29/09/2016 13/05/2015 08/05/2014 08/10/2015
US 8439674 B2	14/05/2013	US 2008/0293007 A1 US 2006/0115785 A1 US 2012/0082950 A1 JP 2012086076 A WO 2006/060547 A2 JP 2008521514 A EP 1824410 A2	27/11/2008 01/06/2006 05/04/2012 10/05/2012 08/06/2006 26/06/2008 29/08/2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2019/058712

Supplemental Box
(Classification of Subject Matter)

Int. Cl.

A61C 7/08 (2006.01)**A61C 19/06 (2006.01)****A61K 9/00 (2006.01)****A61K 9/52 (2006.01)****B29C 64/135 (2017.01)****B33Y 10/00 (2015.01)**

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),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,JO,JP,KE,K
G,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,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

- (72)発明者 ベラマカンニ，バスカー，ブイ。
アメリカ合衆国，ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7，セント ポール，ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7，スリーエム センター
- (72)発明者 クレイバー，ポール アール。
アメリカ合衆国，ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7，セント ポール，ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7，スリーエム センター
- (72)発明者 ルーシン，リチャード，ピー。
アメリカ合衆国，ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7，セント ポール，ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7，スリーエム センター
- (72)発明者 スカムザー，ダニエル ジェイ。
アメリカ合衆国，ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7，セント ポール，ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7，スリーエム センター
- (72)発明者 アデフリス，ニーガス ビー。
アメリカ合衆国，ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7，セント ポール，ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7，スリーエム センター

F ターム (参考) 4C052 JJ01 JJ09