(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0160945
(43) 공개일자 2023년11월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *A61C 5/00* (2017.01)
A61C 7/08 (2006.01) *A61F 5/56* (2006.01)
A63B 71/08 (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *B32B 7/022* (2019.01)
B32B 7/12 (2019.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
A61C 5/007 (2020.05)
(21) 출원번호 10-2023-7038731(분할)
(22) 출원일자(국제) 2018년05월31일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2019-7038804
원출원일자(국제) 2018년05월31일
심사청구일자 2021년05월27일
(85) 번역문제출일자 2023년11월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/035384
(87) 국제공개번호 WO 2018/222864
국제공개일자 2018년12월06일
(30) 우선권주장
62/512,786 2017년05월31일 미국(US)
62/590,627 2017년11월26일 미국(US)

(71) 출원인
베이 머트리얼스, 엘엘씨
미국 캘리포니아 94538 프리몬트 레이크뷰 블러바드 48450
(72) 발명자
스튜어트 레이 에프.
미국 캘리포니아 94062 레드우드 시티 토얀 웨이 807
레일루 존
미국 캘리포니아 95123 산 호세 아피치 코트 674
(74) 대리인
리앤목특허법인

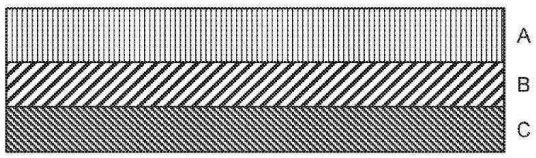
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **이중 쉘 치과기구 및 재료 구성**

(57) 요 약

개선된 치과기구 및 폴리머 시트가 개시된다. 상기 치과 기구 및 폴리머 시트는, 약 1,000 MPa 내지 2,500 MPa의 모듈러스를 갖는("경질") 재료로 구성된 외부층들; 및 엘라스토머 재료 또는 약 50 MPa 내지 500 MPa의 모듈러스를 갖는("연질") 재료로 구성된 내부 코어;를 갖는 치과 기구를 제조하는데 유용하며, 이러한 치과 기구는 현재 사용가능한 재료 및 치과 기구에 비해 개선된 유연성 및 강도 및 더 우수한 착색 저항성(stain resistance)을 나타낸다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
A61C 7/08 (2013.01)
A61F 5/566 (2013.01)
A63B 71/085 (2020.08)
B32B 27/285 (2013.01)
B32B 27/302 (2013.01)
B32B 27/32 (2021.01)
B32B 27/325 (2013.01)
B32B 7/022 (2022.08)
B32B 7/12 (2019.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

1,000 MPa 내지 2,500 MPa의 굽힘 모듈러스(flexural modulus)를 갖는 열가소성 폴리머 층; 및

A 60 내지 D 85의 쇼어 경도를 갖는 엘라스토머 재료를 포함하는 엘라스토머 층을 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 엘라스토머 층은 A 80 내지 D 75의 쇼어 경도를 갖는 엘라스토머 재료를 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 엘라스토머 층은 90 ℃ 내지 220 ℃의 녹는점을 갖는 재료를 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 폴리머 시트 조성물은 250 마이크론 내지 2,000 마이크론의 총 두께를 갖는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 5

제 1 항에 따른 폴리머 시트 조성물을 포함하며 하나 이상의 치아에 공형적(conformal)인, 가역적으로 변형가능한 치과 기구(dental appliance).

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 층은 100 ℃ 내지 120 ℃의 유리전이온도를 갖는 재료를 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 층은 80 ℃ 내지 180 ℃의 유리전이온도를 갖는 재료를 갖는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 층은 R 100 내지 R 115의 경도를 갖는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 층은 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르를 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 엘라스토머 층은 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르를 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 1,000 MPa 내지 2,500 MPa의 굽힘 모듈러스를 갖는 제2 열가소성 폴리머 층을 더 포함하고, 상기 엘라스토머 층은 상기 열가소성 폴리머 층과 상기 제2 열가소성 폴리머 층 사이에 위치하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, A 60 내지 D 85의 쇼어 경도를 갖는 엘라스토머 재료를 포함하는 제2 엘라스토머 층; 및

1,000 MPa 내지 2,500 MPa의 굽힘 모듈러스를 갖는 제3 열가소성 폴리머 층을 더 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 폴리머 시트 조성물은 250 마이크론 내지 2,000 마이크론의 총 두께를 갖는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 층, 상기 제2 열가소성 폴리머 층, 및 상기 제3 열가소성 폴리머 층은 100 마이크론 내지 750 마이크론의 총 두께를 갖는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 15

제 12 항에 있어서, 상기 엘라스토머 층 및 상기 제2 엘라스토머 층은 150 마이크론 내지 1,000 마이크론의 총 두께를 갖는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 층은 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 폴리카보네이트 블렌드, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리올레핀, 미세결정성(microcrystalline) 폴리아미드; 테레프탈산, 사이클로헥산 디메탄올 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올의 코폴리에스테르; 테레프탈산, 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜의 코폴리에스테르; 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 및 헥산디올에 기초한 방향족 폴리우레탄; 지방족 디올을 갖는 방향족 폴리우레탄; 프로필렌, 에틸렌 및 C4 내지 C8 알파 올레핀의 코폴리머; 지환족 폴리아미드; (메트)아크릴 폴리머; 폴리비닐 클로라이드와 같은 비닐 폴리머; 및 플루오로폴리머 중의 하나 이상을 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 엘라스토머 층은 폴리우레탄 엘라스토머, 방향족 폴리에테르 폴리우레탄, 폴리올레핀 엘라스토머, 폴리에스테르 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 폴리아미드 엘라스토머, 폴리에테르 폴리아미드(폴리프로필렌 옥사이드계 또는 폴리테트라메틸렌 옥사이드계), 고리형 올레핀 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 방향족 또는 지방족 폴리에테르, 폴리에스테르 폴리우레탄, 실록산 엘라스토머, 폴리에테르 엘라스토머, 폴리올레핀 엘라스토머, 올레핀 코폴리머, 및 플루오로엘라스토머 중의 하나 이상을 포함하는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 층은 50 내지 100 몰%의 C6 내지 C14 지방족 이산 모이어티(aliphatic diacid moieties), 및 50 내지 100 몰%의 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실 아민)으로 구성된 미세결정성 폴리아미드를 포함하고, 상기 미세결정성 폴리아미드는 100 ℃ 내지 180 ℃의 유리 전이 온도, 20 J/g 미만의 융융열, 및 80% 초과의 광투과율을 갖는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 층은,

(a) 70 몰% 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기를 포함하는 디카르복실산 성분; 및 (b) 디올 성분;으로 구성된 코폴리에스테르를 포함하고,

상기 코폴리에스테르는 80 ℃ 내지 150 ℃의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 폴리머 시트 조성물.

청구항 20

하나 이상의 치아를 이동시키기 위한 치아 정렬기(dental aligners)로서,

상기 치아 정렬기는 폴리머 시트 조성물을 포함하고,

상기 폴리머 시트 조성물은 적어도 2 개의 외부층들 A 및 C, 및 내부층 B를 갖고, 상기 외부층들 A 및 C는 개별적으로 1,000 MPa 내지 2,500 MPa의 굽힘 모듈러스를 갖는 열가소성 폴리머를 포함하고, 상기 내부층 B는 A 80 내지 D 75의 경도를 갖는 엘라스토머 재료로 구성되고, 상기 폴리머 시트 조성물의 상기 층들 A, B 및 C는 250 마이크론 내지 2,000 마이크론의 총 두께를 갖는, 치아 정렬기.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 외부층들 A 및 C의 각각은 25 마이크론 내지 1,000 마이크론의 두께를 가지며, 상기 내부층 B는 200 마이크론 내지 1,000 마이크론의 두께를 갖는, 치아 정렬기.

청구항 22

제 20 항에 있어서, 상기 외부층들 A 및 C는 다른 두께를 갖는, 치아 정렬기.

청구항 23

제 20 항에 있어서, 상기 외부층들 A 및 C는 다른 재료를 포함하는, 치아 정렬기.

청구항 24

제 20 항에 있어서, 상기 외부층들 A 및 C의 각각의 상기 열가소성 폴리머는 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 폴리카보네이트 블렌드, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리올레핀, 미세결정성(microcrystalline) 폴리아미드; 테레프탈산, 사이클로헥산 디메탄올 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올의 코폴리에스테르; 테레프탈산, 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜의 코폴리에스테르; 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 및 헥산디올에 기초한 방향족 폴리우레탄; 지방족 디올을 갖는 방향족 폴리우레탄; 프로필렌, 에틸렌 및 C4 내지 C8 알파 올레핀의 코폴리머; 지환족 폴리아미드; (메트)아크릴 폴리머; 비닐 폴리머; 및 플루오로폴리머 중의 하나 이상을 포함하는, 치아 정렬기.

청구항 25

제 20 항에 있어서, 상기 내부층 B의 상기 엘라스토머 재료는 폴리우레탄 엘라스토머, 방향족 폴리에테르 폴리우레탄, 폴리올레핀 엘라스토머, 폴리에스테르 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 폴리아미드 엘라스토머, 폴리에테르 폴리아미드, 고리형 올레핀 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 방향족 또는 지방족 폴리에테르, 폴리에스테르 폴리우레탄, 실록산 엘라스토머, 폴리에테르 엘라스토머, 올레핀 코폴리머, 및 플루오로엘라스토머 중의 하나 이상을 포함하는, 치아 정렬기.

청구항 26

제 20 항에 있어서, 상기 외부층들 A 및 C는 코폴리에스테르를 포함하는, 치아 정렬기.

청구항 27

제 20 항에 있어서, 상기 내부층 B의 상기 엘라스토머 재료는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르를 포함하는, 치아 정렬기.

청구항 28

제 20 항에 있어서, 상기 외부층들 A 및 C의 각각은 80 ℃ 내지 180 ℃의 유리 전이 온도(Tg) 및/또는 녹는점을 갖는, 치아 정렬기.

청구항 29

제 20 항에 있어서, 상기 내부층 B의 상기 엘라스토머 재료는 90 ℃ 내지 220 ℃의 녹는점을 갖는, 치아 정렬기.

청구항 30

제 20 항에 있어서, 상기 외부층들 A 및 C의 적어도 하나의 상기 열가소성 폴리머 층은,

(a) 70 몰% 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기를 포함하는 디카르복실산 성분; 및 (b) 디올 성분;으로 구성된 코폴리에스테르를 포함하고,

상기 코폴리에스테르는 80 ℃ 내지 150 ℃의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 치아 정렬기.

청구항 31

제 20 항에 있어서, 상기 외부층들 A 및 C의 적어도 하나는 사용자가 착용할 때 상기 사용자의 하나 이상의 치아와 접촉하고, 상기 내부층 B는 상기 사용자가 착용할 때 상기 사용자의 치아와 접촉하지 않는, 치아 정렬기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 5월 31일자로 출원된 미국 임시특허출원 제 62/512,786호 및 2017년 11월 26일자로 출원된 미국 임시특허출원 제 62/590,627호의 이익을 주장하고, 이들 모두는 그 전체가 인용에 의해 본 명세서에 통합된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 폴리머 시트 형태의 조성물이 개시된다. 폴리머 시트는, 예를 들어, 치과 기구에서 유용하고, 시트로부터 제조된 장치에 유연성 및 강도 및 착색 저항성을 부여하는 층으로 이루어진다.

배 경 기 술

[0005] 교정 치아의 이동을 촉진시키거나, 치아의 위치를 안정화시키거나, 또는 손상을 일으킬 가능성이 있는 외부 힘으로부터 치아를 보호할 수 있는, 개선된 치아 교정기구 및 치과 기구가 필요하다. 기존 재료 및 제품은, 기능이 제한적이고 성능 결함이 있을 수 있는 단일 층 재료, 이중 층 재료 또는 삼중 층 재료로 구성된다. 정렬기(Aligner)는 치아 위에 맞춰져서 치아에 병진 또는 회전력(translational or rotational forces)을 가하도록 설계된 플라스틱 쉘(shell)이다. 치아를 정확하게 이동시키는 이들의 능력은 유효 모듈러스(modulus), 탄성, 및 크리프(creep) 및 응력(stress) 완화에 대한 저항력에 의해 제한된다. 또한, 이들은 통상적으로 얼룩 및 환경적인 응력 균열에 대한 내성이 있어야 한다.

[0006] 치아 보호 장치(예를 들어, 스포츠 마우스 가드) 및 치과 부목은 모순된 요구 사항을 갖는다. 한편으로는, 충격력을 소산시킬 수 있어야 하고, 다른 한편으로는, 두께가 얇아서 사람의 치아의 자연적인 교합을 방해하지 않거나 말하는 것을 방해하지 않아야 한다.

발명의 내용

[0007] 일 측면에 있어서, 적어도 2 개의 외부층들 A 및 C, 및 중간층 B로 이루어진 조성물이 제공된다. A 층 및 C 층은 개별적으로 약 1,000 MPa 내지 2,500 MPa의 모듈러스 및 약 80 ℃ 내지 180 ℃의 유리전이온도 및/또는 녹는점을 갖는 열가소성 폴리머를 포함하고, 중간층 B는 약 50 MPa 내지 약 500 MPa의 모듈러스 및 약 90 ℃ 내지 약 220 ℃의 유리전이온도 및/또는 녹는점 중 하나 이상을 갖는 적어도 하나의 엘라스토머로 이루어진다.

[0008] 일 구현예에서, A 층 및 C 층은 코폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 폴리카보네이트 블렌드, 폴리우레탄, 폴리아미드, 또는 폴리올레핀 중 하나 이상으로 구성된다.

[0009] 다른 구현예에서, 중간층 B는 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리올레핀 엘라스토머, 폴리에스테르 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 폴리아미드 엘라스토머, 폴리에테르 폴리아미드(폴리프로필렌 옥사이드계 또는 폴리테트라메틸렌 옥사이드계), 고리형 올레핀 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 방향족 또는 지방족 폴리에테르, 및 폴리에스테르 폴리우레탄 중 하나 이상으로 구성된다.

[0010] 또 다른 구현예에서, 중간층 B의 재료는 25 ℃에서 22 시간 후 35% 미만, 30% 미만, 25% 미만, 20% 미만, 또는 10% 미만의 압축 영구변형(compression set)을 갖는다.

[0011] 또 다른 구현예에서, A 층 및 C 층은, 서로에 대해 0.05 mm에서 0.1 mm 만큼 변위되었을 때, cm^2 당 100

N(Newtons) 미만, cm^2 당 50 N 미만, cm^2 당 25 N 미만, 또는 cm^2 당 10 N 미만의 측면 복원력(lateral restoring force)을 갖는다.

[0012] 다른 구현예에서, A 층 및 C 층과 B 층 사이의 층간 박리 강도는 2.5 cm 당 50 N보다 크다.

[0013] 일 구현예에서, A, B 및 C 층의 합산 두께는 약 250 마이크론 내지 약 2,000 마이크론이고, A 층 및 C 층의 합산 두께는 25 마이크론 내지 750 마이크론, 50 마이크론 내지 1000 마이크론, 100 마이크론 내지 700 마이크론, 150 마이크론 내지 650 마이크론, 또는 200 마이크론 내지 600 마이크론이다.

[0014] 또 다른 구현예에서, A 층 및 C 층 중 하나 이상은 50 내지 100 몰%의 C6 내지 C14 지방족 이산 모이어티(aliphatic diacid moieties), 및 약 50 내지 100 몰%의 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실 아민)(CAS [1761-71-3])로 구성된 미세결정성 폴리아미드를 포함하고, 미세결정성 폴리아미드는 약 100 ℃ 내지 180 ℃의 유리전이, 20 J/g 미만의 융융열, 및 80% 초과의 광투과율을 갖는다.

[0015] 다른 구현예에서, A 층 및 C 층 중 하나 이상은 (a) 70 몰% 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기를 포함하는 디카르복실산 성분, 및 (b) 디올 성분으로서, i) 0 내지 95 몰% 에틸렌 글리콜, ii) 5 몰% 내지 50 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기, 및 iii) 50 몰% 내지 95 몰%의 1,4-사이클로헥산 디메탄올 잔기 및/또는 iv) 3개 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리올 0 내지 1 몰%를 포함하는 디올 성분;으로 구성된 코폴리에스테르를 포함하고, 디올 잔기 i) 및/또는 ii) 및/또는 iii) 및/또는 iv)의 몰%의 합은 100 몰%이고, 코폴리에스테르는 80 ℃ 내지 150 ℃의 유리전이온도 Tg를 나타낸다.

[0016] 다른 구현예에서, 중간층 B는 약 A90 내지 D55의 쇼어 경도 및 35% 미만의 압축 영구변형을 갖는 방향족 폴리에테르 폴리우레탄을 포함하고, 여기서 A 층 및 C 층과 B 층 사이의 층간 박리 강도는 2.5cm 당 50 N보다 크다.

[0017] 일 구현예에서, A 층 및 C 층 중 하나 이상은 (a) 80 몰% 내지 100 몰%의 메틸렌디페닐 디이소시아네이트 잔기 및/또는 수소화된 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트를 포함하는 디이소시아네이트; 및 (b) 디올 성분으로서, i) 0 내지 100 몰% 헥사메틸렌디올, 및 ii) 0 내지 50 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올로 구성된 폴리우레탄을 포함하고, 여기서, i) 및 ii)의 양의 합은 90 몰%보다 크고, 상기 폴리우레탄은 약 85 ℃ 내지 약 150 ℃의 유리전이온도 Tg를 갖는다.

[0018] 다른 측면들에 있어서, 하나 이상의 치아에 공형(conformal)인 치과 기구는 본 명세서에 기술된 바와 같은 조성물 또는 폴리머 시트로 제조된다.

[0019] 치과 기구의 일 구현예에서, A, B 및 C 층의 총 두께는 약 250 마이크론 내지 약 2,000 마이크론이고, A 층 및 C 층의 총 두께는 25 마이크론 내지 750 마이크론, 50 마이크론 내지 1000 마이크론, 100 마이크론 내지 700 마이크론, 150 마이크론 내지 650 마이크론, 또는 200 마이크론 내지 약 600 마이크론이다.

[0020] 다른 측면에서, 본 명세서에 기술된 바와 같은 조성물 또는 폴리머 시트 재료로 구성된 가역적으로 변형가능한 치과 기구가 제공되며, 여기서 엘라스토머성 중간층과 외부층은 서로에 대해 가역적으로 이동할 수 있고, 엘라스토머성 중간층과 외부층은, 서로에 대해 0.05 mm 내지 0.1 mm 만큼 변위되었을 때, cm^2 당 100 N 미만, cm^2 당 50 N 미만, cm^2 당 25 N 미만, 또는 cm^2 당 10 N 미만의 측면 복원력을 갖는다.

[0021] 일 구현예에서, 엘라스토머성 중간층은 약 A 80 내지 D 75, A 85 내지 D 65, 또는 A 90 내지 D 55의 경도를 갖는 폴리우레탄을 포함한다.

[0022] 다른 측면들에 있어서, 적어도 2 개의 외부층들 및 엘라스토머성 내부층으로 구성된, 환경적인 스트레스 저항성을 갖는 조성물, 폴리머 시트 또는 치과 기구로서, 외부층들 중 하나 이상은 약 1,000MPa 내지 2,500MPa의 모듈러스를 갖는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르이고, 내부층은 약 50 MPa 내지 약 500 MPa의 모듈러스를 갖는 엘라스토머를 포함하며, 적어도 하나의 외부층과 엘라스토머 사이의 층간 박리 강도는 약 50 N/inch보다 큰, 조성물, 폴리머 시트 또는 치과 기구가 제공된다.

[0023] 다른 측면에서, 외부층 A의 두께는 약 175 내지 약 250 마이크론이고, 외부층 C의 두께는 약 175 내지 약 250 마이크론이고, 중간층 B의 두께는 300 내지 500 마이크론이고, 여기서 A, B 및 C 층의 총 두께는 850 내지 1,000 마이크론인, 가역적으로 변형가능한 치과기구가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1a는 간단한 ABC 구조를 갖는 본 발명의 3 층 시트의 단면도의 개략도이다. 층 A 및 층 C는 동일하거나 상이한 재료일 수 있고, 각각의 층은 하나 이상의 재료, 또는 블렌드 또는 알로이로 구성될 수 있다. 층 B는 단일 재료, 재료의 블렌드 또는 알로이일 수 있다.

도 1b는 다층 시트의 단면도의 개략도이다. 각각의 층 A, B 및 C는 단일층 또는 다층으로 구성될 수 있고, 각 층은 하나 이상의 재료 또는 재료들의 블렌드로 구성될 수 있다. 층 A는 하나 초과의 층, 예를 들어, 층 a 및 a'로 구성될 수 있고, 층 B는 하나 초과의 층, 예를 들어, 층 b 및 b'로 구성될 수 있고, 층 C는 하나 초과의 층, 예를 들어, 층 c 및 c'으로 구성될 수 있으며, 도 1b에 예시된 바와 같다.

도 2a 및 2b는, 2개의 강성 외부층 및 내부 엘라스토머 층으로 이루어진 단순한 3 층 시트의, 변위(도 2a) 및 복원력(병진 이동; 도 2b)을 측정하기 위한 예시적인 시험 샘플의 개략도로서, 여기서 A, B 및 C는 시트의 개별 층이다. 이 실시예에서, 층 A 및 C는 서로에 대해 가역적으로 병진되고(translated), 층 B는 복원력을 제공한다. 하나의 더욱 구체적인 예에서, A, B, C 층은 각각 약 250 마이크론 두께일 수 있고, 층 A, B 및 C는 하나 이상의 재료를 포함할 수 있고, 각각은 하나 이상의 층을 개별적으로 포함할 수 있다.

도 3a는 상이한 정도의 경도를 갖는 엘라스토머에 대한 변위/힘 곡선을 도시하는 그래프이다. 이 그래프는, 다양한 경도의 TPU 엘라스토머를 갖는 중간층 B를 갖는 상태에서, 층 C에 대한 층 A의 병진 이동으로부터 생성된 복원력(N/cm^2)을 실증하며, 또한, 엘라스토머의 경도가 변위 및 복원력에 영향을 미친다는 것을 실증한다. 더 경도가 큰 열가소성 우레탄(TPU)은 더 큰 복원력을 생성하지만, 이동량을 제한할 수 있다.

도 3b는, 다양한 경도의 TPU 엘라스토머를 갖는 중간층 B을 갖는 상태에서, A 층과 C 층 사이의 주어진 변위에 대한 시간(0 내지 48 시간)의 함수로서 복원력(N/cm^2)을 도시하는 그래프이다. TPU 75A는 낮은 압축 영구변형을 갖고 가장 작은 초기 힘을 나타내지만 시간이 지남에 따라 힘이 거의 감쇠되지 않는다. TPU 75D는 높은 압축 영구변형을 갖고, 초기 복원력이 훨씬 높게 나타나지만, 시간이 지남에 따라 힘이 빠르게 감쇠한다.

도 4는 48 시간 동안 37 ℃ 및 물에 노출된 다른 구조체에 대한 5% 응력에서의 잔류힘(retained force)의 그래프 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이해되어야 하는 바와 같이, 도 1 내지 도 4에 도시된 구성 및 성질은 구체적인 실시예이며 사용할 수 있는 구성 및 시험 범위를 제한하는 것을 의도하지는 않는다. 다른 재료, 구성 및 일련의 단계가 또한, 대안적인 실시예에 따라 수행될 수 있다. 예를 들어, 대안적인 구현예는 타이 층(tie layers), 안료, 광학 첨가제 또는 강화제를 포함하는 추가 층을 함유할 수 있고, 플랫 시트 압출(flat sheet extrusion), 공압출 블로운 필름(coextrusion blown film), 캘린더링(calendaring), 라미네이팅(laminating) 및 접착제 결합과 같은 당해 기술분야에 공지된 임의의 방식으로 구성될 수 있다. 구조체(또는, 폴리머 시트) 및 장치는 일부 구현예에서 3D 프린팅 또는 딥 코팅(dip coating)에 의해 제조될 수 있다. 통상의 기술자는 구성의 많은 변형, 수정, 및 대안을 인식하고 이해할 것이다.

[0026] 따라서, 명세서 및 도면은 제한적인 의미가 아니라 예시적인 것으로 간주되어야 한다. 그러나, 청구 범위에 개시된 본 개시의 더 넓은 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양한 수정 및 변경이 이루어질 수 있음이 명백할 것이다.

[0027] 다른 변형들이 본 개시의 사상 내에 있다. 따라서, 개시된 구현예는 다양한 변형 및 대안적인 구성에 영향을 받기 쉽지만, 이들의 도시된 특정 실시예들이 도면에 도시되고 본 명세서에서 설명된다. 그러나, 개시된 특정 형태 또는 형태들에 본 개시를 제한하려는 의도는 없지만, 그와 반대로, 첨부된 청구 범위에 정의된 바와 같이, 본 개시의 사상 및 범위 내에 속하는 모든 변형들, 대안적인 구성들 및 균등물들을 포함하는 것을 의도한다.

[0028] 현재의 치열 교정 정렬기는 매우 제한된 탄성 범위(전형적으로 4% 내지 7%)를 가지며, 변형될 때 복원력의 빠른 감쇠를 나타낸다. 결과적으로, 치과기구를 자주 교체해야 하므로, 제조 비용이 증가하고, 치아가 원하는대로 이동하지 않을 수 있으며, 환자가 너무 높은 초기 힘으로 인해 불편함을 경험할 수 있다. 엘라스토머의 얇은 외층(US 9,655,693 B2에 설명된 바와 같이, 통상적으로 폴리우레탄)을 제공함으로써 탄성 범위를 개선하려는 시도는 치아 접촉 표면이 쉽게 변형되도록 초래하여, 치아 이동의 정확성이 떨어지고, 통상의 음식, 음료 또는 담배로 인한 보기 흉한 얼룩이 생기는 경향을 증가시킬 수 있다. 미국 특허 제 6,524,101호는 다른 탄성 모듈러스(elastic modulus)를 갖는 영역을 갖는 치과 기구 및 보강 요소(stiffening elements)가 추가된 기기를 개시하

고 있다. Bay Materials, LLC(Fremont, CA)로부터 입수가능한 Zendura® A와 같은 치과기구 제조에 사용되는 비착색성 폴리우레탄은, 우수한 특성을 갖지만 흡습성이 있으므로, 열성형 전에 강력한 건조가 필요하고, 처음에는 불편할 수 있으며, 세정이 어려워, 일부 응용분야에는 이상적이지 않을 수 있다.

[0029] 다른 많은 폴리우레탄도 열성형 전에 건조하여야 하므로 제조 공정에 시간과 비용이 추가된다. 방향족 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르는 정렬기(aligner)를 형성하는데 사용될 수 있으나, 이들은 내화학성이 떨어지고 충격 및 인열 강도가 낮다. 폴리에스테르 또는 강성 폴리우레탄과 같은 강성 재료로 이루어진 정렬기(aligner)는 예를 들어 약 1,000 또는 1,500 MPa보다 큰 높은 모듈러스를 가지며, 변형될 때 치아에 과도한 힘을 가하여, 불편함 및 잠재적인 치근 손상을 유발할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머(TPU), 스티렌계 엘라스토머(예를 들어, SBS, SEBS, SIS와 같은)와 같은 고탄성 폴리머는 모듈러스가 낮고(통상적으로 100 또는 200 MPa 미만; 이러한 값은 치아를 이동시키기에 불충분할 수 있음), 착색되기가 쉬우며, 그에 따라, 정렬기를 만들기에는 제한된 유용성을 갖게 된다.

[0030] 본 발명은, 종래 기술의 재료 및 이들로부터 구성된 치과 기구의 많은 결함들이, 약 1,000 MPa 초과 2,500 MPa 이하의 모듈러스를 갖는 재료로 구성된 외부층들; 및 엘라스토머 재료 또는 약 50 MPa 내지 500 MPa의 모듈러스를 갖는 재료들로 구성된 내부 엘라스토머 층 또는 코어;를 갖는 시트 또는 장치를 사용함으로써 감소되거나 제거될 수 있고, 또한 이러한 시트 또는 장치는 착색되지 않을 수 있고, 경질 우레탄보다 비용이 낮고, 개선된 탄성 특성을 나타내며, 놀랍게도 더 큰 환경 응력 균열 저항성을 갖는다는 발견에 기초한다.

[0031] 폴리머 시트 또는 장치는 둘 초과의 강성 층으로 구성될 수 있으며, 예를 들어 제3 강성 층이 둘 이상의 엘라스토머 층 사이에 배치될 수 있다. 이러한 다층 구조는, 치아를 이동시키거나 치아를 기존 위치에 유지하거나, 또는 치아를 충격으로부터 보호하는데 적응될 수 있는 이중 쉘 치과 기구를 제공한다. 본 명세서에 개시된 바와 같이, 치아와 접촉하는 외부 쉘 재료는 실질적으로 강성이어서 치아에 정밀한 힘을 제공하여 정확하게 결합시키면서, 동시에 더 긴 거리에 걸쳐 더 거의 일정한 힘을 가하는 능력을 유지할 수 있다.

[0032] 적합한 외부 및 내부 재료의 모듈러스와 두께를 선택함으로써, 2개 이상의 실질적으로 강성인 쉘은 유사한 두께 및 형상의 강성 재료보다 더 큰 정도로 서로에 대해 가역적으로 변위될 수 있으며, 변형되었을 때 과도한 힘을 발생시키거나 과도한 응력 완화를 나타내지 않으면서 더 큰 이동 범위로 치아에 원하는 힘을 가할 수 있는 치과 기구를 제공한다. 본 개시를 특정 구성으로 제한하지는 않으면서, 시트 또는 치과 기구는 본 명세서에서 "이중 쉘" 시트 또는 기구로 지칭될 수 있다. "이중 쉘" 시트 또는 기구는 둘 이상의 쉘 또는 층들을 포함할 수 있다. 쉘 또는 층들은 동일하거나 상이한 두께를 가질 수 있다. 이러한 "이중 쉘" 구조로 이루어진 일련의 치과 기구는 점진적인 단계로 치아를 이동시키기 위해 사용될 수 있으며, 여기서 2개 이상의 기구는 동일하거나 상이한 재료로 구성될 수 있다. 치과 기구는 하나 이상의 치아의 모델 위에 이중 쉘 재료를 열성형함으로써 구성될 수 있거나 또는 강성 및 엘라스토머 전구체 시트를 순차적으로 열성형하거나 또는 폴리머 용액 또는 폴리머 형성 모노머 또는 올리고머로 모델을 순차적으로 팁 코팅(dip coating)함으로써 구성될 수 있으며, 팁 코팅한 치과 기구는 이것은 선택적으로(optionally) 경화되거나 그러지 않으면 후처리될 수 있다. 본 발명자들이 발견한 바와 같이, 이러한 독특한 구조가 쉘 또는 재료가 나타내는 응력 균열의 양을 상당히 감소시켜서, 시트 또는 기구에 사용될 수 있는 재료의 범위를 확장시킬 수 있다.

[0033] 정의

[0034] 달리 명시하지 않거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 개시된 구현예들을 설명하는 맥락에서(특히, 다음의 청구항의 맥락에서) 단수 용어 및 유사한 지시어의 사용은 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "포함하는(comprising)", "갖는(having)", "포함하는(including)" 및 "함유하는(containing)"은 달리 언급되지 않는 한 개방형 용어(즉, "포함하지만 이에 제한되지 않는")로 해석되어야 한다. "연결된(connected)"이라는 용어는, 개입하는 것이 있더라도, 부분적으로 또는 전체적으로 그 안에 함유되거나, 부착되거나, 또는 함께 결합된 것으로 해석되어야 한다. "기반하는(based on)"이라는 문구는 개방형이며, 및 어떠한 방식으로든 제한되지 않는 것으로 이해되어야 하고, 적합한 경우 "적어도 부분적으로는 기반하는"으로 해석되거나 읽히도록 의도된다. 본 명세서에서 값의 범위의 언급은, 다르게 지시되지 않는 한, 단지 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 지칭하는 축약 방법으로 기능하도록 의도되며, 각각의 개별 값은 명세서에 포함되며, 마치 본 명세서에서 개별적으로 인용된 것과 같다. 본 명세서에 기술된 모든 방법은, 본 명세서에서 달리 지시되거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본 명세서에 제공된 임의의 실시예 및 모든 실시예, 또는 예시적인 언어(예를 들어, "~와 같은(such as)")의 사용은 단지 본 개시의 구현예를 더 잘 설명하기 위한 것이며, 달리 청구되지 않는 한, 본 개시의 범위에 제한을 두지 않는다. 본 명세서의 어떠

한 표현도 청구되지 않은 요소를 본 개시의 실시에 필수적인 것이라고 표시하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0035] 본 명세서에서 "치과 기구(dental appliance)"라는 용어는 대상의 치아 안에 또는 치아 상에 배치된 임의의 장치와 관련하여 사용된다. 치과 기구는 교정, 보철, 유지, 코골이/기도, 미용, 치료, 보호(예를 들어, 마우스 가드) 및 습성변화(habit-modification) 장치를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

[0036] "ASTM D638"이라는 용어는 본 명세서에서 플라스틱 인장 강도(Plastics Tensile Strength)에 대한 시험과 관련하여 사용된다.

[0037] "ASTM D1364"라는 용어는 본 명세서에서 층간 박리 강도에 대한 시험과 관련하여 사용된다.

[0038] "압축 영구변형(compression set)"이라는 용어는 본 명세서에서 힘이 가해지고 제거될 때 재료의 영구 변형과 관련하여 사용된다.

[0039] "굽힘 모듈러스(flexural modulus)"라는 용어는 본 명세서에서 굽힘 변형에 대한 재료의 강성 및/또는 재료의 저항과 관련하여 사용된다. 재료의 굽힘 모듈러스가 높을수록, 굽힘에 대한 저항력이 높아진다. 등방성 재료의 경우 임의의 방향에서 측정된 탄성 모듈러스는 동일한다.

[0040] "경도(hardness)"라는 용어는 본 명세서에서 쇼어(Shore) 경도 스케일과 관련하여 사용된다. 쇼어 경도와 모듈러스는 통상적으로 서로 관련되며 오직 하나의 값만 알려진 경우 근사값으로 변환할 수 있다.

[0041] "모듈러스(modulus)" 또는 "인장 모듈러스(tensile modulus)"라는 용어는 재료의 강성 및/또는 재료의 신장에 대한 저항성과 관련하여 사용된다. 재료의 모듈러스가 높을수록 더 강성이다. 재료의 굽힘 모듈러스 및 인장 모듈러스는 동일하거나 상이할 수 있다. A, B 및 C와 같은 등방성 재료의 경우, 굽힘 모듈러스 및 모듈러스(또한 인장 모듈러스라고도 함)은 실질적으로 동일하며, 이들 중 하나 또는 다른 것이 상황에 따라 측정될 수 있다.

[0042] "폴리머 시트"라는 용어는 본 명세서에서 "플라스틱 시트"라는 용어와 상호 교환적으로 사용된다.

[0043] 폴리머 시트의 A 층 및 C 층에 대한 "측면 복원력"이라는 용어는 위치에 고정된 다른 층에 대해 이동되는 하나의 층에 의해 가해질 수 있는 힘에 대해 사용된다. A 층 및 C 층이 서로 독립적으로 이동하게 되는 경우, 제약되지 않는다면 이후에 원래 위치로 되돌아간다.

[0044] 본 명세서에서 사용되는 용어 "전단력"은 탄성 재료에 의해 연결된 2개의 표면에 가해지는 병진력(translational force)을 의미한다.

[0045] 용어 "쉘"은 본 명세서에서 치아에 맞고(fit) 치아 위에 제거 가능하게 배치될 수 있는 폴리머 쉘과 관련하여 사용된다.

[0046] "착색 저항성"이라는 용어는 본 발명에서 착색되는 것에 대해 저항하도록 설계된 재료과 관련하여 사용된다.

[0047] 용어 "열가소성 폴리머"는 폴리머와 관련하여 본 명세서에서 사용되며, 폴리머는 열과 압력이 폴리머를 화학적으로 분해하지 않는 한, 특정 온도 초과의 온도에서 유연하거나 성형가능하고 냉각시 고체화되는 폴리머이다.

[0048] "치아" 및 "치아들"라는 용어는 충전물 또는 크라운에 의해 변형된 자연 치아를 포함하는 자연 치아, 임플란트 치아, 브릿지 또는 하나 이상의 자연치 또는 임플란트 치아에 고정된 다른 피팅의 일부인 인공 치아, 및 탈착가능한 피팅의 일부인 인공 치아를 포함한다.

[0049] 다음의 설명에서, 다양한 구현예들이 설명된다. 설명을 목적으로, 구현예의 철저한 이해를 제공하기 위해 특정 구성 및 세부 사항이 설명된다. 그러나, 통상의 기술자에게 명백할 바와 같이, 상기 구현예들은 상기 특정 세부 사항없이 실시될 수 있다. 또한, 설명된 실시예를 모호하게 하지 않기 위해 잘 알려진 특징들은 생략되거나 단순화될 수 있다.

[0050] 구현예

[0051] 일부 구현예(본 명세서에서 구현예 #1로 지칭됨)에서, 열성형성 폴리머 시트는 적어도 2 개의 외부층들 A 및 C, 및 중간층 B으로 구성되며, A 층 및 C 층은 개별적으로 약 1,000 MPa 초과, 예를 들어 1,000 MPa 내지 1,500 MPa; 1,100 MPa 내지 1,600 MPa; 1,200 MPa 내지 1,700 MPa; 1,300 MPa 내지 1,800 MPa; 1,400 MPa 내지 1,900 MPa; 1,500 MPa 내지 2,000 MPa; 1,100 MPa; 1,200 MPa; 1,300 MPa; 1,400 MPa; 1,500 MPa; 1,600 MPa; 1,700 MPa; 1,800 MPa, 1,900 MPa; 2000 MPa; 또는 최대 2,500 MPa;의 모듈러스 및 및 약 80 ℃ 내지 180 ℃; 90 ℃ 내지 170 ℃; 100 ℃ 내지 160 ℃; 110 ℃ 내지 150 ℃; 120 ℃ 내지 150 ℃; 130 ℃ 내지 170 ℃; 140 ℃ 내지 180 ℃; 80 ℃; 90 ℃; 100 ℃; 110 ℃; 120 ℃; 130 ℃; 140 ℃; 150 ℃; 160 ℃; 170 ℃; 또는 180

℃의 유리전이온도(Tg) 및/또는 녹는점을 갖는 열가소성 폴리머로 구성된다.

[0052] 이러한 구현예들에서, 중간층 B은 약 50 MPa 내지 약 500 MPa; 60 내지 470MPa; 70 MPa 내지 440 MPa; 80 MPa 내지 400 MPa; 100 MPa 내지 350 MPa; 150 내지 300 MPa; 200 MPa 내지 400 MPa; 60 MPa; 70 MPa; 80 MPa; 90 MPa; 100 MPa; 110 MPa; 120 MPa; 130 MPa; 140 MPa; 150 MPa; 160 MPa; 170 MPa; 180 MPa; 190 MPa; 200MPa; 250MPa; 300MPa; 350MPa; 400MPa; 450MPa 또는 최대 500MPa의 모듈러스 및 약 90 ℃ 내지 약 220 ℃의 녹는점; 100 ℃ 내지 약 200 ℃; 120 ℃ 내지 약 180 ℃; 140 ℃ 내지 220 ℃; 또는 160 ℃ 내지 약 220 ℃의 (a) 유리전이온도, 또는 (b) 녹는점 중 하나 이상을 갖는 적어도 하나의 엘라스토머로 구성된다. 일부 구현예들에서, 중간층 B은 엘라스토머 층 또는 쉘로서, 하나 이상의 재료 및 하나 이상의 층을 포함할 수 있다.

[0053] 구현예 #1에서, 층 A 및 C는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리올레핀, (메트)아크릴 폴리머, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드와 같은 비닐 폴리머, 또는 플루오로폴리머를 포함할 수 있다.

[0054] 구현예 #1에서, 층 B는 폴리우레탄 엘라스토머, 폴리에스테르 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 폴리아미드 엘라스토머, 실록산 엘라스토머, 폴리에테르 엘라스토머, 폴리올레핀 엘라스토머, 올레핀 코폴리머, 아크릴계 엘라스토머 또는 플루오로엘라스토머를 포함할 수 있다.

[0055] 구현예 #1에서, B 층 재료는 25 ℃, 22 시간에서 약 35% 미만, 약 30% 미만, 약 25% 미만, 약 20% 미만, 약 10% 미만, 35% 미만, 34% 미만, 33% 미만, 32% 미만, 31% 미만, 30% 미만, 29% 미만, 28% 미만, 27% 미만, 26% 미만, 25% 미만, 24% 미만, 23% 미만, 22% 미만, 21% 미만, 20% 미만, 19% 미만, 18% 미만, 17% 미만, 16% 미만, 15% 미만, 14% 미만, 13% 미만, 12% 미만, 11% 미만 또는 10% 미만의 압축 영구변형을 갖는다. 엘라스토머가 외부층으로 사용되는 US 9,655,693 B2의 결과와는 대조적으로, 더 높은 압축 영구변형보다는 더 낮은 압축 영구변형이 더 효과적이라는 것을 발견했다.

[0056] 구현예 #1의 특정 측면들에 있어서, 시트는 약 250 마이크론 내지 약 2,000 마이크론의 총 두께를 갖는다.

[0057] 구현예 #1의 특정 측면들에 있어서, A 층 및 C 층의 합산된 두께는 약 25 마이크론 내지 약 1000 마이크론, 50 마이크론 내지 750 마이크론, 100 내지 750 마이크론, 250 마이크론 내지 750 마이크론, 또는 250 마이크론 내지 약 600 마이크론이다.

[0058] 구현예 #1의 특정 측면들에 있어서, 열성형성 시트는 약 100 MPa 내지 약 2,000 MPa, 약 250 MPa 내지 약 2,000 MPa, 약 500 MPa 내지 1,500 MPa, 약 750 MPa 내지 약 2,000 MPa, 또는 약 750 마이크론 내지 약 1,500 MPa의 굽힘 모듈러스를 갖는다.

[0059] 구현예 #1의 특정 측면들에 있어서, A 층 및 C 층은 약 80 내지 150 ℃의 Tg를 가지며, B 층은 약 180 ℃ 내지 220 ℃의 Tg 또는 녹는점을 가지고, 그리고 5 Joules/g 내지 약 20 Joules/g, 또는 5 Joules/g 내지 15 Joules/g의 용융열을 갖는다.

[0060] 구현예 #1의 특정 측면들에 있어서, A 층의 층간 박리 강도는 약 50 N/인치 초과, 약 60 N/인치 초과, 약 70 N/인치 초과이다.

[0061] 구현예 #1의 특정 측면들에 있어서, A 층 및 C 층은 각각 25 마이크론 내지 약 1000 마이크론, 50 마이크론 내지 750 마이크론, 100 내지 750 마이크론, 125 내지 300 마이크론, 250 마이크론 내지 750 마이크론 또는 250 마이크론 내지 약 600 마이크론의 두께를 가지며, 1000 MPa 내지 2500 MPa의 모듈러스와 95 ℃ 내지 150 ℃의 Tg를 갖는 경질 코폴리에스테르 또는 폴리우레탄으로 구성된 약 250 마이크론 내지 약 600 마이크론의 합산 두께를 가질 수 있으며, 약 200 마이크론 내지 약 1000 마이크론 또는 200 내지 500 마이크론의 두께를 갖는 엘라스토머 B 층은 약 D 35 내지 약 D 65의 경도 및 25 ℃, 22 시간에서 약 35% 미만, 약 30% 미만, 약 25% 미만, 약 20% 미만, 약 10% 미만, 35% 미만, 34% 미만, 33% 미만, 32% 미만, 31% 미만, 30% 미만, 29% 미만, 28% 미만, 27% 미만, 26% 미만, 25%미만, 24% 미만, 23% 미만, 22% 미만, 21% 미만, 20% 미만, 19% 미만, 18% 미만, 17% 미만, 16% 미만, 15% 미만, 14% 미만, 13% 미만, 12% 미만, 11% 미만 또는 10% 미만의 압축 영구변형을 갖는 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리우레탄으로 구성되고, A 층은 약 50 N/인치 초과, 약 60 N/인치 초과 또는 약 70 N/인치 초과의 층간 박리 강도를 가지며, 여기서 폴리머 시트는 약 750 MPa 내지 약 1,500 MPa; 약 100 MPa 내지 약 2,000 MPa; 약 250 MPa 내지 약 2,000 MPa; 약 500 MPa 내지 1,500 MPa; 또는 약 750 MPa 내지 약 2,000 MPa의 굽힘 모듈러스를 갖는다.

[0062] 구현예 #1의 일부 측면들에 있어서, 추가의 폴리머의 얇은 층(타이 층)이 서로 자연적으로 접착되지 않는 폴리

머 층의 접착력을 향상시키기 위해 존재할 수 있으며, 예를 들어 말레산 무수물 그라프팅된(grafted) 폴리프로필렌 층이 폴리프로필렌 A 층과 폴리에스테르 또는 폴리아미드 B 층 사이의 접착력을 증가시키기 위해 사용될 수 있다 .

[0063] 일부 구현예(본 명세서에서 구현예 #2로 지칭됨)에서, 시트 또는 장치의 A 층 및 C 층은, cm^2 당 100 N 미만, cm^2 당 50 N 미만, cm^2 당 25 N 미만 또는 cm^2 당 10 N 미만의 힘으로 약 0.05 mm 내지 약 0.1 mm를 서로에 대해 가역적으로(예를 들어, 병진적으로) 이동할 수 있다.

[0064] 구현예 #2의 일부 측면들에 있어서, 시트 또는 장치의 A 층 및 C 층은 약 500 마이크론 내지 1,000 마이크론의 총 두께를 가지며, cm^2 당 100 N 미만, cm^2 당 50 N 미만, cm^2 당 25 N 미만, 또는 cm^2 당 10 N 미만의 힘으로 0.05 mm에서 0.1 mm의 거리만큼 서로에 대해 가역적으로 이동할 수 있다.

[0065] 구현예 #2의 일부 측면들에 있어서, B 층 재료는 25 ℃, 22 시간에서 약 35% 미만, 약 30% 미만, 약 25% 미만, 약 20% 미만, 약 10% 미만, 35% 미만, 34% 미만, 33% 미만, 32% 미만, 31% 미만, 30% 미만, 29% 미만, 28% 미만, 27% 미만, 26% 미만, 25%미만, 24% 미만, 23% 미만, 22% 미만, 21% 미만, 20% 미만, 19% 미만, 18% 미만, 17% 미만, 16% 미만, 15% 미만, 14% 미만, 13% 미만, 12% 미만, 11% 미만 또는 10% 미만의 압축 영구변형을 갖는다.

[0066] 일부 구현예(본 명세서에서 구현예 #3으로 언급됨)에서, A 층 및 C 층 중 하나 이상은 50 내지 100 몰%, 50 내지 90 몰%, 50 내지 80 몰%, 50 내지 70 몰%, 60 내지 90 몰%, 60 내지 80 몰%, 또는 70 내지 90 몰%의 C6-C14 지방족 이산 모이어티, 및 약 50 내지 100 몰%, 50 내지 90 몰%, 50 내지 80 몰%, 50 내지 70 몰%, 60 내지 90 몰%, 60 내지 80 몰%, 또는 70 내지 90 몰%의 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실아민)(CAS [1761-71-3])으로 이루어진 미세 결정성 폴리아미드를 포함하며, 약 100 ℃ 내지 180 ℃의 유리 전이온도, 20 J/g 미만의 용융열, 예를 들어 5 J/g 내지 약 20 J/g, 또는 5 J/g 내지 15 J/g의 용융열을 갖는다. 예를 들어, DE 출원 번호 43 10 970(구현예 3)을 참조한다. 구현예 #3의 일부 측면들에 있어서, A 층 및 C 층의 합산 두께는 약 500 마이크론 미만, 약 400 마이크론 미만, 약 300 마이크론 미만이다.

[0067] 일부 구현예(본 명세서에서 구현예 #4로 지칭됨)에서, 하나 이상의 치아에 공형인 치과 기구는 적어도 2개의 외부층 A 및 C, 중간층 B를 포함하고, 여기서 A 층 및 C 층은 개별적으로 약 1,000 MPa 초과, 예를 들어 1,000 MPa 내지 1,500 MPa; 1,100 MPa 내지 1,600 MPa; 1,200 MPa 내지 1,700 MPa; 1,300 MPa 내지 1,800 MPa; 1,400 MPa 내지 1,900 MPa; 1,500 MPa 내지 2,000 MPa; 1,100 MPa; 1,200 MPa; 1,300 MPa; 1,400 MPa; 1,500 MPa; 1,600 MPa; 1,700 MPa; 1,800 MPa, 1,900 MPa; 2000 MPa; 최대 2,500MPa의 모듈러스, 특정 측면들에 있어서 1,500 MPa보다 큰 모듈러스 및 약 80 ℃ 내지 180 ℃; 90 ℃ 내지 170 ℃; 100 ℃ 내지 160 ℃; 110 ℃ 내지 150 ℃; 120 ℃ 내지 150 ℃; 130 ℃ 내지 170 ℃; 140 ℃ 내지 180 ℃; 80 ℃; 90 ℃; 100 ℃; 110 ℃; 120 ℃; 130 ℃; 140 ℃; 150 ℃; 160 ℃; 170 ℃: 또는 180 ℃, 특정 측면들에 있어서 80 내지 150 ℃ 또는 95 내지 150 ℃의 유리전이온도 및/또는 녹는점을 갖는 열가소성 폴리머로 이루어진다, 이러한 구현예들에서, 중간층 B은 약 50 MPa 내지 500 MPa; 70 MPa 내지 450 MPa; 80 MPa 내지 400 MPa; 100 MPa 내지 350 MPa; 150 내지 300 MPa; 200 MPa 내지 400 MPa; 60 MPa; 70 MPa; 80 MPa; 90 MPa; 100 MPa; 110 MPa; 120 MPa; 130 MPa; 140 MPa; 150 MPa; 160 MPa; 170 MPa; 180 MPa; 190 MPa; 200MPa, 최대 250MPa의 모듈러스 및 약 90 ℃ 내지 약 220 ℃의 하나 이상의 유리 전이온도 또는 녹는점을 갖는 적어도 하나의 엘라스토머로 구성된다.

[0068] 구현예 #4의 일부 측면들에 있어서, A 층 및 C 층은 약 25 마이크론 내지 약 600 마이크론, 예를 들어 250 마이크론, 300 마이크론, 350 마이크론, 400 마이크론, 450 마이크론, 500 마이크론, 550 마이크론 또는 600 마이크론의 합산 두께를 가지며, 1,000 MPa 초과, 예를 들어 1,000 MPa 내지 1,500 MPa; 1,100 MPa 내지 1,600 MPa; 1,200 MPa 내지 1,700 MPa; 1,300 MPa 내지 1,800 MPa; 1,400 MPa 내지 1,900 MPa; 1,500 MPa 내지 2,000 MPa; 1,100 MPa; 1,200 MPa; 1,300 MPa; 1,400 MPa; 1,500 MPa; 1,600 MPa; 1,700 MPa; 1,800 MPa; 1,900 MPa; 2000 MPa; 또는 최대 2,500 MPa의 모듈러스 및 80 ℃ 내지 180 ℃; 90 ℃ 내지 170 ℃; 100 ℃ 내지 160 ℃; 110 ℃ 내지 150 ℃; 120 ℃ 내지 150 ℃; 130 ℃ 내지 170 ℃; 140 ℃ 내지 180 ℃; 80 ℃; 90 ℃; 100 ℃; 110 ℃; 120 ℃; 130 ℃; 140 ℃; 150 ℃; 160 ℃; 170 ℃: 또는 180 ℃, 예를 들어 80 내지 150 ℃ 또는 95 내지 150 ℃의 Tg를 갖는 강성 코폴리에스테르 또는 폴리우레탄으로 구성된다.

[0069] 구현예 #4의 일부 측면들에 있어서, 엘라스토머 B 층은 약 200 마이크론 내지 약 1,000 마이크론, 예를 들어 100 마이크론, 200 마이크론, 250 마이크론, 300 마이크론, 350 마이크론, 375 마이크론, 400 마이크론, 500 마이크론, 750 마이크론 또는 1,000 마이크론의 두께를 가지며, 약 D 35 내지 약 D 65의 경도 및 25 ℃, 22 시

간에서 약 35% 미만, 34% 미만, 33% 미만, 32% 미만, 31% 미만, 30% 미만, 29% 미만, 28% 미만, 27% 미만, 26% 미만, 25%미만, 24% 미만, 23% 미만, 22% 미만, 21% 미만, 20% 미만, 19% 미만, 18% 미만, 17% 미만, 16% 미만, 15% 미만, 14% 미만, 13% 미만, 12% 미만, 11% 미만 또는 10% 미만의 압축 영구변형을 갖는 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리우레탄으로 구성되고, A 층은 약 50 N/인치 초과, 약 55 N/인치 초과, 약 60 N/인치 초과, 약 70 N/인치 초과의 층간 박리 강도를 가지며, 여기서 폴리머 시트는 약 100 MPa 내지 약 2,000 MPa; 약 250 MPa 내지 약 2,000 MPa; 약 500 MPa 내지 1,500 MPa; 또는 약 750 MPa 내지 약 2,000 MPa, 예를 들어, 약 750 MPa 내지 약 1,500 MPa의 굽힘 모듈러스를 갖는다.

[0070] 구현예 #4의 일부 측면들에 있어서, A 층 및 C 층은 cm^2 당 100 N 미만, cm^2 당 50 N 미만, cm^2 당 25 N 미만, 또는 cm^2 당 10 N 미만의 힘으로 0.05 mm에서 0.1 mm의 측면 복원력을 갖는다.

[0071] 일부 구현예(본 명세서에서 구현예 #5로 지칭됨)에서, 치과 기구는 치아 모델 위에 다층 시트를 열성형함으로써 형성되는데, 여기서 열성형은, 적어도 외부층의 유리 전이온도 및/또는 녹는점 초과의 온도에서 및 적어도 내부층 엘라스토머 재료의 유리 전이온도 상한치 및/또는 녹는점 미만의 온도에서 수행된다.

[0072] 구현예 #5의 일 구현예에서, 치과 기구는, 약 80 ℃ 내지 180 ℃; 90 ℃ 내지 170 ℃; 100 ℃ 내지 160 ℃; 110 ℃ 내지 150 ℃; 120 ℃ 내지 150 ℃; 130 ℃ 내지 170 ℃; 140 ℃ 내지 180 ℃; 80 ℃; 90 ℃; 100 ℃; 110 ℃; 120 ℃; 130 ℃; 140 ℃; 150 ℃; 160 ℃; 170 ℃; 또는 180 ℃의 Tg를 갖는 A 층 및 C 층을 적어도 갖는 다층 시트를 열성형함으로써 제조되며, B 층은 약 90 ℃ 내지 220 ℃, 예를 들어 180 ℃ 내지 220 ℃의 유리 전이온도 및/또는 녹는점 및 약 5 J/g 내지 약 20 J/g, 예를 들어, 약 5 J/g 내지 약 20 J/g, 또는 5 J/g 내지 15 J/g의 용융열을 갖는다.

[0073] 구현예 #5의 한 측면들에 있어서, A 층 및 C 층은 약 90 ℃ 내지 약 120 ℃의 Tg를 갖는 코폴리에스테르 또는 폴리우레탄을 포함하고, B 층은 약 50 MPa 내지 500 MPa의 모듈러스 및 약 170 ℃ 내지 약 220 ℃의 유리 전이온도 및/또는 녹는점을 갖는 폴리우레탄으로 이루어지고, 열성형은 약 150 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 수행된다.

[0074] 이해되어야 하는 바와 같이, 둘 이상의 구현예들의 요소들이 조합될 수 있다.

[0075] 일부 구현예에서, 열성형성 폴리머 시트는 적어도 2 개의 외부층들 A 및 C, 및 중간층 B로 구성되며, 여기서 A 층 및 C 층 중 하나 이상은 50 내지 100 몰%의 C6 - C14 지방족 이산 모이어티, 및 약 50 내지 100 몰%의 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실아민)(CAS [1761-71-3])으로 이루어진 미세결정성 폴리아미드를 포함하며, 약 100 ℃ 내지 180 ℃의 유리 전이온도 및 20 J/g 미만의 용융열 및 80% 초과의 광투과율을 갖는다.

[0076] 일부 구현예에서, 열성형성 폴리머 시트는 적어도 2 개의 외부층들 A 및 C, 및 중간층 B로 구성되며, 여기서 A 층 및 C 층 중 하나 이상은 70 몰% 내지 100 몰%의 테레프탈산 잔기를 포함하는 디카르복실산 성분 및 디올 성분으로 이루어진 코-폴리에스테르를 포함하고, 디올 성분은 (i) 0 내지 95%의 에틸렌 글리콜, (ii) 5 몰% 내지 50 몰%의 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올 잔기, (iii) 50 몰% 내지 95 몰%의 1,4-사이클로헥산디메탄올 잔기, 및/또는 (iv) 3개 이상의 하이드록실기를 갖는 0 내지 1 몰%의 폴리올을 포함하며, 여기서 디올 잔기 (i), (ii), (iii) 및/또는 (iv)의 몰%의 합은 100 몰%에 이르며, 상기 코폴리에스테르는 80 ℃ 내지 150 ℃의 유리 전이온도 Tg를 나타낸다. 이 구현예의 일부 측면들에 있어서, 열성형성 폴리머 시트는 약 A90 내지 D55의 쇼어 경도 및 35% 미만의 압축 영구변형을 갖는 방향족 폴리에테르 폴리우레탄을 포함하는 중간층 B을 포함하고, 여기서 A 층과 C 층 및 B 층 사이의 층간 박리 강도는 2.5 cm 당 50 N보다 크다.

[0077] 일부 구현예에서, 하나 이상의 치아에 공형적인 치과 기구는 앞에서 언급된 미세 결정성 폴리아미드 또는 코폴리에스테르로부터 제조된다.

[0078] **구성 방법(Construction Methods)**

[0079] 다층 시트는, 열적층, 냉적층, 접착 적층, 용융 적층, 공압출 다층 압출, 또는 다른 공지된 방법을 비제한적으로 포함하는 수많은 수단에 의해 제조될 수 있다. 시트는 치열 교정용 기구로 성형하기 전에 완전히 제조될 수 있거나, 또는 다수의 층들을 생성하기 위해 일련의 개별적 열성형 단계들을 사용하여 기구를 제조할 수 있다.

[0080] 시험 샘플 또는 치과 기구를 제조하기 위한 시트의 열성형은 업계에서 통상적으로 사용되는 절차를 사용하여 Great Lakes Orthodontics로부터 입수가능한 "Biostar" 압력 성형기를 사용하여 수행될 수 있다. 대안적으로, 열성형은 롤 공급식 열성형기, 진공 성형기, 또는 다른 공지된 열성형 기술을 사용하여 수행될 수 있다. 열성형

은 연신비 및 부품 두께를 변화시키기 위해 다양한 조건, 형태 또는 모델을 사용하여 수행될 수 있다. 다층 기구는 하나 이상의 3D 인쇄 공정들을 통해 또는 순차적 딥 코팅, 스프레이 코팅, 분말 코팅, 또는 필름, 시트 및 3D 구조체를 생성하는 것으로 알려진 유사한 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0081] 열성형 중 시트 온도는 적외선 온도계 또는 표면 열전쌍을 사용하여 측정될 수 있다.

[0082] **유용성**

[0083] 본 명세서에 기술된 시트 및 재료는 탁월한 치수 안정성, 충격 완충, 및 복원력을 갖는 열성형성 재료로서의 유용성을 갖는다. 본 시트는, 개선된 내충격성을 갖는 스포츠 마우스 가드로서 사용하기 위한, 그리고 교정용 리테이너로서 사용하기 위한, 예를 들어 움직이는 치아를 위한, 수많은 유형의 구강 기구로 전환될 수 있다. 현재 이용가능한 재료 및 장치에 비해 본 명세서에 기술된 재료 및 장치의 개선된 특성은 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다: 개선된 최종 사용자 편의성을 낳는 더 큰 유연성, 개선된 치아 이동 효과, 더 큰 착색 및 응력 균열 저항성, 및 탁월한 미용효과(이들은 모두 대상자들에 의한 더욱 일관된 착용을 촉진한다).

[0084] **시험 방법**

[0085] 인장 특성은 Instron Universal Materials Tester를 사용하여 측정되었다. 달리 언급되지 않는 한, ASTM D638의 절차를 사용하였다. BYK Gardner Spin 색도계를 사용하여 색상 및 투명도를 측정했다.

[0086] Gardner 충격 시험기를 사용하여 충격 저항성을 측정하였다. 재료 시험기를 사용하여 분당 250 mm의 속도로 인열 강도를 측정하였다.

[0087] 물 중에서 37 ℃에서의 샘플의 응력 완화는 미국특허 8,716,425 B2에 기재된 방법에 의해 측정되었다.

[0088] 37 ℃에서 24 시간 동안 머스타드 또는 커피와 같은 착색 매질에 시험 물품을 노출시키고, 노출 전후에 백색 타일 상에서 색상을 측정함으로써, 착색(staining)에 대한 저항성을 측정하였다.

[0089] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이 3층 구조체(또는, 폴리머 시트)를 구성함으로써 병진 복원력(translational recovery force)을 측정하였다. 샘플을 0으로부터 0.5 mm까지 변위시키고, 힘을 N/cm^2 단위로 보고하였다.

[0090] 층간 박리 강도는 50 mm/min의 속도로 측정되며, 인치당 또는 2.54 cm 당 N(Newtons) 단위로 보고될 수 있다. 자세한 내용은 시험 방법 ASTM D3164에서 확인할 수 있다.

[0091] 달리 표시되지 않는 한, 유리전이온도, 녹는점 및 어는점을 측정하기 위한 열 시험은 분당 10 ℃의 가열 및 냉각 속도에서 시차 주사 열량계를 사용하여 측정되었다.

[0092] 환경 응력 균열(environmental stress cracking)에 대한 저항성은, 원통형 맨드렐 주위에 시트 샘플을 고정시켜 그 외부 표면 상에 특정 변형률(예를 들어, 3% 또는 5%)을 유도하고, 샘플들을 특정 시간 동안 특정된 환경, 예를 들어 타액 모방 용액, 구강 청결제, 또는 다른 관심대상 용액에 노출시킴으로써 측정될 수 있다. 그 응답은, 균열들의 유형 및 개수의 육안 관찰에 의해 반(semi) 정량적으로 측정될 수 있거나, 또는, 후속적으로 인열 강도(tear strength)와 같은 기계적 특성을 측정함으로써 정량적으로 측정될 수 있다.

[0093] **재료 및 방법**

[0094] 구성 재료. 수많은 상업적으로 입수가능한 재료들이 본 명세서에 기술된 바와 같은 시트 및 기구를 제조하는데 사용될 수 있다. 표 1은 A 또는 C 성분에 사용하기 위한 예시적인 재료들의 목록을 제공한다. 표 2는 B 성분에 사용하기 위한 예시적인 재료들의 목록을 제공한다. 유사하거나 관련된 재료는 다른 제조업체로부터 얻어지거나 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0095] 표 1: A 또는 C 재료의 주요 성분으로 유용한 예시적 재료들

표 1

[0096]

상표명	공급자	화학 조성	Tg 또는 Tm	모듈러스 범위 (MPa)	경도 범위
Tritan MX 710, MX 810, MP 100 MP 200	Eastman Chemical	테레프탈산, 사이클로헥산디메탄올, 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올의 코폴리에스테르.	Tg 100 내지 120 ° C	1,000 내지 1,500 MPa	R 100 내지 115

Eastar 6763	Eastman Chemical	테레프탈산, 에틸렌 글리콜, 및 디에틸렌 글리콜의 코폴리에스테르	Tg 80 ° C	2,000 내지 2,100 MPa	R106
Isoplast 2530	Lubrizol	MDI 및 헥산디올 기반의 방향족 폴리우레탄	Tg 85 내지 95 ° C	1,900 MPa	R 121
Isoplast 2531	Lubrizol	지방족 디올을 갖는 방향족 폴리우레탄	Tg 95 내지 110 ° C	2,100 MPa	R 121
폴리프로필렌 코폴리머	Generic	프로필렌, 에틸렌, 및 C4 내지 C8 알파올레핀의 코폴리머	Tm 135 내지 160 ° C	1,000 내지 1,500 MPa	D 55 내지 65
Trogamide CX7323	Evonik	지환족 폴리아미드	Tg 140 ° C Tm 250 ° C	1,400 MPa	D 81

[0097] 표 2: B 재료의 주요 성분으로 유용한 예시적 재료들

표 2

[0098]

상표명	공급자	화학 조성	Tg 또는 Tm (° C)	압축 영구변형 (compression set) (23 ° C @ 22 Hr)	모듈러스* (MPa)	경도 범위
Elastollan 1195A	BASF	방향족 폴리에테르 폴리우레탄	Tm 180 내지 200	30%	10 @ 100% E	95 A
Texin RxT 50D	Covestro	방향족 폴리에테르 폴리우레탄	Tm 180 내지 200	20%	151	50 D
Elastollan 1185 A	BASF	방향족 폴리에테르 폴리우레탄	Tm 180 내지 200	14%	57	85 A
Texin 985	Covestro	방향족 폴리에테르 폴리우레탄	Tm 180 내지 200	17%	60	85 A
Pebax Clear 300	Arkema	폴리에테르 폴리아미드	Tm 160	< 20%	183	53 D
Kraton FG 1901	Kraton Polymers	말레에이트화 SEBS	Tg 90 내지 100	15%	25	71 A
Noito	Mitsui Chemical	프로필렌-에틸렌 미세결정성 엘라스토머	Tm 추정치 120 C	20%	30 MPa	75 A
Vestamide E 또는 ME	Evonik	폴리테트라메틸렌 에테르 폴리아미드 블록 폴리머	Tm 추정치 170 내지 220 C	25 내지 40%	50 내지 500 MPa	D40 내지 D70

[0099] * 공급 업체 문헌으로부터의, 또는 쇼어 경도에 기초하여 추산된, 모듈러스

[0100] A, B 또는 C 층을 위한 추가의 적합한 재료는 다음을 포함할 수 있다: 상용성 또는 비상용성 블렌드, 예를 들어, 둘 이상의 코폴리에스테르들의 블렌드, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 및 에틸렌 프로필렌 엘라스토머의 블렌드, 플루오로폴리머, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이의 코폴리머, 스티렌 아크릴로니트릴 수지, 아크릴로니트릴 스티렌 부타디엔 수지(ABS), 폴리카보네이트 연질 블록 및/또는 실록산 연질 블록을 함유하는 폴리우레탄, 실리콘 엘라스토머, 예를 들어 Geniomer™, 실록산 우레아 코폴리머, 및 고리형 올레핀 코폴리머 및 고리형 올레핀 엘라스토머.

[0101] **<실시예>**

[0102] 본 개시는 하기 실시예들에 의해 추가적으로 예시된다. 실시예들은 오로지 예시를 위한 목적으로 제공된다. 실시예들은 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위 또는 내용을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0103] **실시예 1**

[0104] 공칭 총 두께가 0.76 mm인 일련의 단층 및 다층 시트들을 표 3에 나타낸 바와 같이 제조하였다. 개별 필름들을 압축 성형 및 열 적층함으로써, 또는 압출 적층에 의해, 시험 샘플 1 내지 4를 제조하였다. 종래 기술의 재료인 P1, P2 및 P3의 실시예들은 필름들을 압축 성형하고 이들을 선택적으로(optionally) 열 적층함으로써 제조되었다.

[0105] 프레스 적층(press lamination)은 200 내지 220 ℃에서 수행되었고, 압출 적층(extrusion lamination)은 210 내지 240 ℃의 폴리우레탄 용융 온도를 사용하여 수행되었고, 공압출(coextrusion)은 240 ℃ 내지 260 ℃의 폴리에스테르 용융 온도 및 210 내지 240 ℃의 폴리우레탄 용융 온도로 수행되었다. 시간, 온도 및 압력 조건들은 구조체(폴리머 시트) 품질, 두께 및 접착성을 최대화하기 위해 변화되었다.

[0106] 생성된 구조체(폴리머 시트)의 적합성을 비교하기 위해, 기계적 특성, 광학 특성, 응력 완화, 및 형상 복원을 측정하였다.

[0107] 표 3: 단층 및 다층 시트들

표 3

[0108]

재료 특성	**P1**	**P2**	**P3**	**1**	**2**	**3**	**4**
구조 (construction)	**단층**	**단층**	**ABA**	**ABC**	**ABC**	**ABC**	**ABC**
P1 층/ 마이크론	Isoplast 2530	폴리에스테르 A 250	Texin 950 75	폴리에스테르 B 250	폴리에스테르 B 250	Isoplast 2531	폴리에스테르 B 175
P2 층/ 마이크론	Isoplast 2530	폴리에스테르 A 250	폴리에스테르 A 600	Elastollan 1185A	Texin RxT 50D	Texin RxT 65D	Texin 950 LW
P3 층/ 마이크론	Isoplast 2530	폴리에스테르 A 250	Texin 950 75	폴리에스테르 B 250	폴리에스테르 B 250	Isoplast 2531	폴리에스테르 B 175
굽힘 모듈러스	1910 MPa	1750 MPa	675 MPa	824 MPa	968 MPa	729 MPa	575 MPa
파단 연신율 (%)	100 - 130	100 - 130	100 - 130	100 - 130	100 - 130	100 - 130	100 - 130
충격강도 (J/mm)	15.2	6.9	-	-	9.2	14	-
트라우저 인열력(Trouser Tear Force) (N)	18	48	51	156	165	187	170
하중 유지(Load retention) (g)(1)							
0 일	4244	3956	2664	2638	2739	2567	1598
1 일	707	853	875	1329	1469	1534	1232
2 일	498	601	823	1257	1389	1398	1247
색 변화 (dB)(2)	0.97	2.1	44	2.6	2.3	1.1	2.2

[0109] * 폴리에스테르 A는 Eastman Chemical에 의해 시판되는 코폴리에스테르(Eastar 6763)이다. 폴리에스테르 B는 Eastman Chemical에 의해 상표명 Tritan으로 시판되는 지환족 코폴리에스테르이다.

[0110] (1) - 5% 변형율 / 37 ℃ / 물

[0111] (2) - 머스타드/ 24 시간 / 22 ℃

[0112] 종래 기술의 재료 P1은 Bay Materials LLC(Fremont, Ca)에 의해 공급되는 상업용 열성형성 정렬기 재료(thermoformable aligner material)이다. 종래 기술의 재료 P2는, Eastar 6763이라는 상표명으로 판매되는, Eastman Chemical에 의해 제조된 약 90 ℃의 유리전이온도를 갖는 폴리에스테르이다. 종래 기술의 재료 P3은 US 9,655,693 B2에 기술되어 있다. 시험 샘플 1 내지 4는 개선된 응력 완화 특성, 증가된 인열 강도 및 우수한 착색 저항성을 나타내는 다층 적층체(본 명세서에 기술된 바와 같은)이다.

[0113] 종래 기술의 재료와 비교하여, 시험 샘플 1 내지 4는 수많은 예상치 못한 특성들을 나타냈다. 시험 샘플 1 내지 4와 종래 기술의 재료 P1 및 P2를 비교함으로써 알 수 있는 바와 같이, 시험 샘플 1 내지 4는 응력 완화 시험에서 현저하게 더 낮은 초기 힘(이는 더 큰 사용자 편리성을 가져올 것으로 여겨짐)을 나타내며, 더욱 놀랍게도, 이 힘을 더 긴 시간 동안 유지한다. 이는, 엘라스토머의 외부층이 내부 경질 층을 보호하기 위해 요구된다는 것을 가르치고 있는 US 9,655,693 B2의 가르침과 상반된다. 과중한 조건들 하에서 장시간 동안 적절한 힘 수준을 유지하는 다층 시트의 능력은 도 4에서 쉽게 알아볼 수 있다. 도 4의 샘플 A 및 B는 단층 시트들인 반면, 샘플 1 및 2는 표 3에 기술된 바와 같은 다층 시트들이다.

[0114] 인열 강도는 치과 기구의 중요한 특성이다. 인열 강도가 낮은 재료는 내구성이 낮으며, 응력이 집중되는 위치에서 갈라질 수 있다. 종래 기술의 재료 P1, P2 및 P3의 인열 강도를 시험 샘플 1 내지 4와 비교함으로써 나타나는 바와 같이, 엘라스토머성 B 층을 갖는 이러한 다층 구조체(또는, 폴리머 시트)는 유사한 단층 구조체 또는 종래 기술의 다층 구조체보다 현저히 더 큰 인열 강도를 갖는다.

[0115] 인열 강도에 대한 구조(construction)의 영향을 추가적으로 조사하기 위해, Eastar 6763(Tg가 86 ℃인, Eastman Chemical로부터 입수가능한 코폴리에스테르)으로 구성된 0.25 mm A 및 C 층들, 및 쇼어 50 D 우레탄 엘라스토머의 0.2 mm B 층을 가지며, 0.7 mm의 총 두께를 제공하는 다른 적층체(#5)를 제조하였다. 이 샘플의 인열 강도를 종래 기술의 재료 P1, P2 및 P3과 비교하였다. 샘플 #5는 폴리우레탄 및 폴리에스테르의 유사한 비율을 가지면서도, 120 N(이는 종래 기술의 재료 P3의 값의 200%를 초과한 것임)의 인열 강도를 나타냈다.

[0116] **실시예 2: 병진력(translational force) 측정**

[0117] 시험 재료 2에 대해 실시예 1에서 기술된 바와 같이 3층 시트를 제조하였다. 시트(2.54 cm x 1 cm)의 스트립을, 0.5 cm 중첩을 형성하도록, 폭 2.54 cm의 강성(rigid) 폴리에스테르 스트립 2개 사이에 접합하였다("다층 샘플 A2"). 강성 폴리에스테르의 두 스트립 사이에 동일한 크기 및 두께의 폴리에스테르 A(종래 기술)를 사용하여 대조군 시험 샘플을 제조하였다. 변위/힘 응답을 0.04 MPa/min의 속도로 측정하였고, 그 결과를 표 4에 보고하였다. 이 다층 구조는 기구의 2개의 외부층들(또는, 2개의 쉘들)이, 종래 기술의 구조에 비해, 적절한 힘으로 더 큰 탄성 이동을 수용하는 것을 가능하게 한다.

[0118] 표 4: 다층 재료의 제어된 탄성 운동

[0119] 표 4

	힘 (N/cm^2)		
변위 (mm)	폴리에스테르 A	95 A	50 D
0	0	0	0
0.1	43	8	12
0.25	106	20	31
0.5	249	50	71

[0120] 본 명세서에 기술된 바와 같은 재료 및 방법을 사용하여 치열 교정 장치를 제조하고, Zendura A 및 Essix Plus로 제조된 동일한 형상 및 두께의 장치와 비교하였다. 개시된 장치는 현저히 더 탄성이었으며, 착용하기가 더 편안했다. 내부 및 외부 쉘들은 서로 독립적으로 변형될 수 있기 때문에, 이들은 실제 치아와 기구 사이의 더 큰 오프셋을 수용할 수 있으면서도 환자에게 과도한 불편함을 유발시키기 않으며, 또한, 치아를 정확하게 움직일 수 있도록 장시간 동안 거의 일정한 힘을 가할 수 있다.

[0121] **실시예 3**

[0122] 두께가 0.25 mm이며 Blue Ridge Films(Petersburg, Virginia)에 의해 공급된 BFI 257로 명명된 투명한 폴리프로필렌 필름을, 180 F의 핫프레스에서, Kraton GF(말레이트화된 SEBS, Kraton Polymers로부터 입수가능함)로부터 제조된 0.25 mm 두께의 필름의 양면에 적층한 후, 냉각시킨 다음, 125 mm 원 모양으로 절단하였다. 이 폴리프로필렌의 모듈러스는 1,100 MPa로 보고된다. SEBS 엘라스토머는 71 A의 보고된 경도 및 25 MPa의 모듈러스를 갖는다. 이 다층 필름은 낮은 착색(staining)을 나타내었고, 치아 모델(dental model)에 대해 열성형 가능하였으며, 그 결과, 우수한 탄성 복원 특성을 갖는 리테이너(retainer)를 생성하였다.

[0123] **실시예 4**

[0124] 치과 기구가 알코올 및/또는 계면활성제에 의해 쉽게 손상될 수 있는 것으로 알려져 있기 때문에, 구강 세척제의 존재하에서 시트 재료의 내구성을 조사하였다. 두께 0.75 mm의 시험 시트들을 폭 2.54 cm x 길이 12 cm로 제조하였다. 종래 기술의 재료 P1, P2 및 P3, 및 다층 시트(시험 재료) #2를 5%의 변형률을 생성하기에 충분한 직경의 맨드렐 상에 감았다. 샘플들을 구강 세정액에 침지시키고 37 ℃에서 유지시켰다. 이 환경은 환경 응력 균열을 촉진하고, 재료를 편평한 것 대신에 후프(hoop) 형상으로 만드는 고정화(set)를 유도하는 것으로 알려져 있다. 24 시간 후, 샘플들을 탈이온수로 헹구고, 주위 온도에서, 곧바로, 그리고 24 시간 및 48 시간 후에 다시, 복원량을 측정하였다. 이어서, 샘플들을 현미경으로 관찰하여, 연신(extension) 하에 있는 측면 상의 응력 균열(stress cracking)의 양을 측정하였다. 완전히 평평하게 복원된 샘플은 100% 복원율을 갖는 것으로 점수가 매겨진다. 응력 균열은 1 내지 5의 등급으로 매겨졌고, 이때, 5는 가시적인 균열이 없는 것을 가리키고, 1은 심각한 균열이 있는 것을 가리킨다. 샘플들의 형상 복원율이 표 5에 제공된다. 다층 시트(#2)는, 종래의 재료 P1, P2 및 P3에 비해, 더 빠르고 더 완전하게 복원되었다.

[0125] 표 5: 샘플들의 형상 복원율

표 5

[0126]

	% 복원율			
분(minutes)	P1	P2	P3	#2
0.01	53	34	51.6	66
60	54	49	53.8	69
1440	61	65	59.4	77

[0127] **실시예 5**

[0128] 실시예 1의 샘플 2에서와 같이 3개의 적층체들을 제조하고 샘플 #6, #7 및 #8로 명명하였다. 샘플 #6은 40 ℃의 롤 온도에서 미처리 폴리에스테르 필름을 사용하여 압출 적층되었고, 샘플 #7은 60 ℃의 롤 온도에서 코로나 처리된 폴리에스테르 필름을 사용하여 압출 적층되었고, 샘플 #8은 80 ℃의 롤 온도에서 코로나 처리된 필름을 사용하여 압출 적층되었다. 코로나 처리는 통상적으로 필름 표면을 활성화하여 그 극성을 증가시키는 데 사용된다. 폴리에스테르 A의 대조군 샘플을 샘플 #9로 명명하였다. 3개의 샘플들의 기계적 특성 및 환경 응력 균열 저항성이 표 6에 제공된다.

[0129] 표 6: A 층의 ESC 저항성에 대한 층간 박리 강도의 영향

표 6

[0130]

특성	#6	#7	#8	#9
모듈러스 (MPa)	1,490	1,572	1,589	2,700
항복 신율 (%)	6.1	5.8	6.1	6.2
파단 신율 (%)	124	131	129	131
층간 박리 강도 (N/inch)	35	53	137	NA
인열 강도	55	117	179	48
ESCR / 구강 청결제 / 37 ℃	1	2.5	4	1

[0131] 샘플 #6 및 #9와 비교하여 샘플 #7 및 #8에 대해 관찰된 환경 저항성의 극적인 개선은 기대되지도 않았고, 예상치도 못한 것이다. 각각의 경우에, 환경에 노출된 재료들은 화학적으로 동일하며, 같은 양의 응력을 받는다. 이론에 구속되기를 원하는 것은 아니지만, 우리가 추정하는 바에 따르면, 외부 폴리에스테르 층에 존재하는 일부 집중된 변형 유도 응력은 엘라스토머성 재료로 전달될 수 있고, 이러한 힘 전달은 층간 결합 강도가 더 높은 재

료에서 더 효율적이다. 그러나, 우리는 이러한 효과에 대한 어떠한 선례도 알지 못한다.

[0132] 잘 알려져 있는 바와 같이, 열가소성 비결정성 코폴리에스테르(PETG 및 PCTG)는 열악한 환경 응력 균열 저항성을 가지며, 치과기구로 사용될 때 급속한 균열이 발생하기 쉽다. 미국 특허 9,655,691이 가르치는 바와 같이, 약 60 A 내지 약 85 D의 경도를 갖는 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머로 이러한 코폴리에스테르의 양면을 덮는 것은 놀랍게도, 이러한 재료로 제조된 치아 정렬기(dental aligners)의 내구성을 증가시켰다("두 개의 연질 폴리머 층들 사이에 배치된 경질 폴리머 층"으로 기술됨). 아마도 외부 재료가 물리적 및/또는 화학적 보호층을 제공한다. 이러한 재료의 단점은 폴리우레탄 엘라스토머 및 다른 엘라스토머가 불량한 착색 저항성을 갖는다는 것이고, 개시된 다층 구조체는 불량한 인열 저항성을 갖는다.

[0133] 본 발명자들이 예상치 못하게 밝혀낸 바에 따르면, 폴리에스테르의 두 층들 사이에 폴리우레탄과 같은 엘라스토머성 재료를 결합시킴으로써 비결정질 폴리에스테르 필름, 시트, 또는 이로부터 제조된 열성형 부품의 응력 균열 저항성이 현저하게 개선될 수 있다. 2개의 경질(hard) 폴리머 층들 사이에 연질 폴리머 층을 갖는 결과적 구조체는 탁월한 내화학성, 높은 투명도, 및 탁월한 착색 저항성을 갖는다. 또한, 본 다층 구조체의 인열 저항성은 폴리에스테르 단독 또는 엘라스토머 단독보다 더 크다. 본 발명자들은 또한, 개선된 특성들이 층들 사이에 높은 결합 강도를 필요로한다는 것, 그리고 불량하게 결합된 층들을 갖는 재료는 열악한 균열 저항성 및 열악한 인열 강도를 갖는다는 것을 밝혀내었다.

[0134] 당해 기술분야에서 잘 알려져 있는 바와 같이, 강성 폴리우레탄 시트 자체는 매우 우수한 응력 균열 저항성을 갖는다. 예상치 못하게도, 우리가 관찰한 바에 따르면, 강성 폴리우레탄 A(외부) 층들 및 우수한 접착력을 갖는 엘라스토머성 B(내부) 층을 갖는 3층 ABA 구조체는 강성 폴리우레탄 단독보다 더 나쁜 환경 응력 균열 저항성을 가졌으며, 이는 폴리에스테르 외부층에서 관찰된 것과 반대의 효과이다.

[0135] **실시예 6**

[0136] 시트들로 제조된 장치의 성능에 대한 열처리 및 열성형 조건의 영향을 조사하기 위한 시험를 수행하였다. 시험 재료 2(3층, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에스테르)의 3개의 시트들(2A, 2B 및 2C)을 60 ℃에서 12 시간 동안 진공 하에서 건조하였다. 샘플들을 수분 차단 백에 넣고 표 7에 나타낸 열처리 및 열성형 조건에 적용하였다. 샘플 2A를 22 ℃로 유지하고, 샘플 2B 및 2C를 100 ℃에서 24 시간 동안 어닐링하였다. 이어서, 샘플들을 다양한 열성형 온도를 사용하여 열성형하여 평평한 시트를 제조하였다. 샘플 2A 및 2B는 폴리우레탄의 용융 범위의 상한 온도 미만의 온도에서 열성형된 반면, 2C는 폴리우레탄의 용융 범위의 온도보다 높은 온도에서 열성형되었다.

[0137] 표 7: 잔류 응력(retained stress)에 대한 열처리/열성형 조건의 영향

표 7

[0138]

	샘플 처리 및 성능		
샘플/처리	#2A	#2B	#2C
온도	22 ° C	100 ° C	100 ° C
시간	24 시간	24 시간	24 시간
Tm (° C)	160-190	170 - 195	170 - 195
J/g	6.8	12.4	12.6
열성형 온도	180	180	200
Tm (° C)	160-190	160 - 210	160 - 200
J/g	6.3	8.3	6.4
잔류 응력 24 시간	51%	72%	47%

[0139] 시험 샘플들을 열성형된 샘플로부터 절단하고, DSC로 분석하고, 37 ℃의 물 중에서 응력 완화 시험을 수행하였다. DSC는, 100 ℃에서의 어닐링에 의해 샘플들의 녹는점 및 용융열이 증가되었다는 것, 그리고 열성형은 용융열의 양 및 용융 범위를 감소시켰다는 것을 보여 주었다. 그러나, 폴리우레탄의 상한 용융 범위 미만으로 열성형된 샘플은 더 큰 결정성을 유지하였고 응력 완화 시험에서 더 좋은 성능을 보였다. 표 7의 샘플 2B에 대한 조건을 사용하여 치과 기구를 제조하였다.

[0140] **실시예 7**

[0141] 표 8에 나타낸 바와 같은 모듈러스 및 탄성의 차이를 갖는 적합한 층 재료들을 선택함으로써 추가의 조성물들을 제조할 수 있다.

[0142] 표 8: 예시적인 다층 시트 재료들

표 8

[0143]

	샘플 #6		샘플 #7		샘플 #8	
층들	재료	두께	재료	두께	재료	두께
A	Trogamide CX 7323	0.125 mm	Trogamide CX 7323 / 폴리아미드 614 블렌드90:10	0.2 mm	Altuglas Luctor CR 13	0.125 mm
A'					Altuglas SG10	0.125 mm
B	Pebax Clear 300	0.5 mm	Pellethane 2373 55D	0.3 mm	Kurarity LA4285	0.25 mm
B'						
C'	Trogamide CX 7323	0.125 mm	Trogamide CX 7323 / 폴리아미드 614 블렌드 90:10	0.2 mm	Altuglas SG10	0.125 mm
C					Altuglas Luctor CR 13	0.125 mm
Altuglas SG10은 Arkema에서 판매되는 투명 충격 개질 폴리메틸 메타크릴레이트이다						
Altuglas Luctor CR13은 Arkema에서 판매되는 투명 충격 개질 폴리메틸 메타크릴레이트이다						
Kurarity LA4285는 메틸 메타크릴레이트와 부틸 메타크릴레이트의 아크릴 ABA 블록 코폴리머이다						

[0144] **실시예 8**

[0145] 0.250 mm 두께의 폴리프로필렌 호모폴리머(Blue Ridge Films BFI 3270, 모듈러스 1,200 MPa)의 2개의 외부 필름들 및 1.50 mm 두께의 에틸렌 프로필렌 미세결정성 엘라스토머(Noito PN 2070, Mitsui Chemical, 모듈러스 150 MPa)의 내부층을 적층함으로써, 2 mm 두께의 시트를 제조하였다. 이 시트를 직경 125 mm의 디스크 형태로 절단하고, 어느 개인의 상악 치아 모델에 대해 열성형하고 트리밍하여, 고내충격성 스포츠 마우스 가드를 만들었다. 놀랍게도, 이 마우스 가드는 Dreve에 의해 상표명 Drufosoft로 시판되는 4 mm 두께의 에틸렌 비닐 아세테이트 코폴리머로 제조된 표준 장치보다 더 우수한 충격 보호 및 편안함을 제공한다.

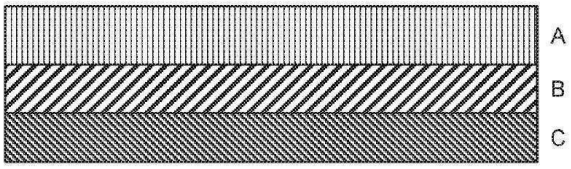
[0146] **실시예 9**

[0147] 치아 모델에 대해 3층 시트를 열성형하여 정렬기를 만들었다. 2개의 외부층은 약 120 ℃의 Tg를 갖는 강성 폴리우레탄으로 구성되었고, 내부 B 층은 160 내지 195 ℃의 경질 블록 녹는점 및 8 J/g의 용융열을 갖는 쇼어 A 85 방향족 폴리에테르 폴리우레탄으로 구성되었다. 이 기구를 외부층의 Tg 아래에 있는 100 ℃에서 24 시간 동안 어닐링하였다. 어떠한 변형도 관찰되지 않았다. 시험 결과, 이 기구는, 100 ℃에서 어닐링하기 전보다, 탄성이 더 높고, 하중 하에서 크리프(creep)가 더 적은 것으로 나타났다. 이러한 개선은 폴리우레탄 엘라스토머의 미세구조의 개선으로 인한 것으로 생각된다.

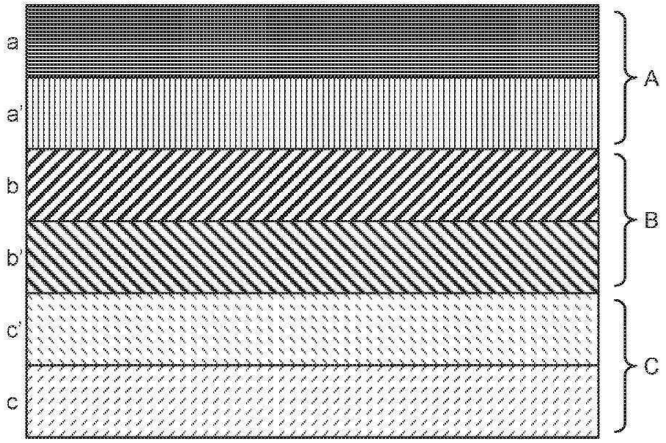
[0148] 두 번째 시험에서, 다층 장치와 단층 장치 사이의 비교가 이루어졌으며, 각 경우에, Zendura A 재료가 A/C 재료 또는 A/B/C 재료로서 각각 사용되었다. 장치들을 90 ℃에서 24 시간 동안 어닐링하였다. 단층 장치는 광범위하게 변형되었지만, 다층 장치는 그것의 형상을 유지한 것으로 관찰되었다. 다층 장치에서는, 엘라스토머가 어닐링 동안 더 강성의 재료에 대한 안정화 힘(stabilizing force)을 유지하여, 바람직하지 않은 치수 변화를 방지한다고 추정된다.

도면

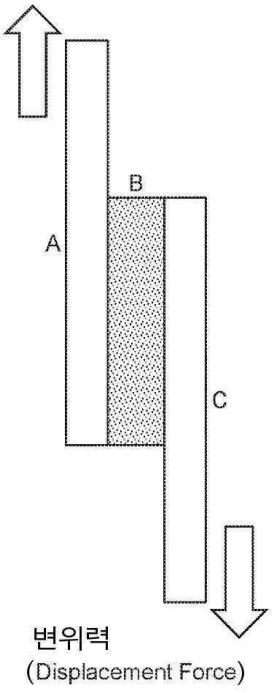
도면1a



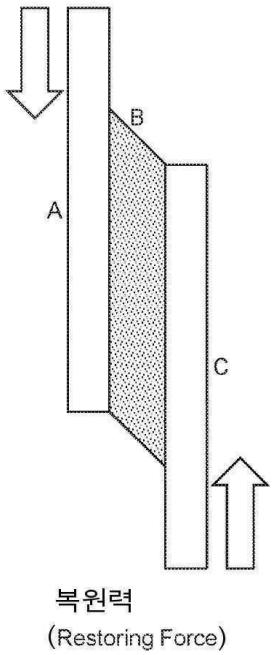
도면1b



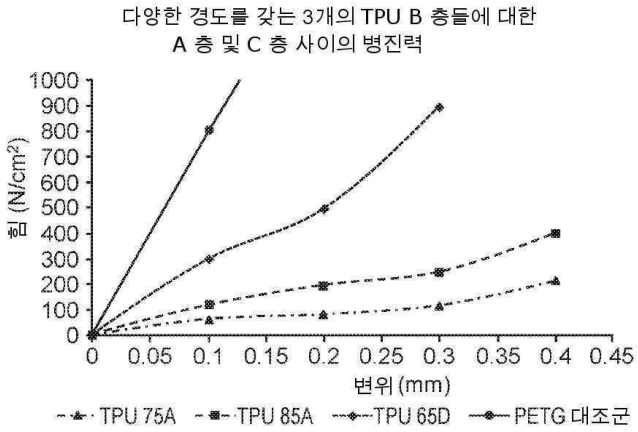
도면2a



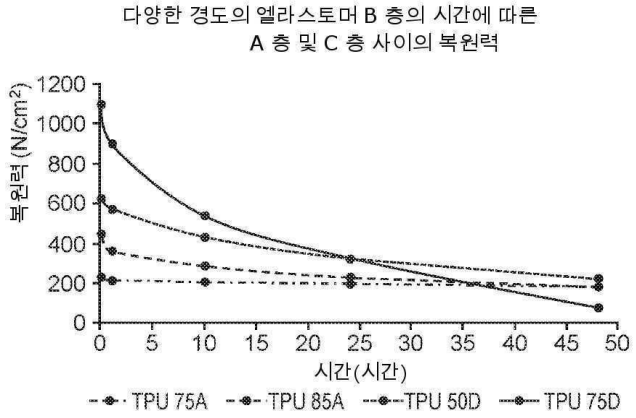
도면2b


A
B
C
복원력
(Restoring Force)

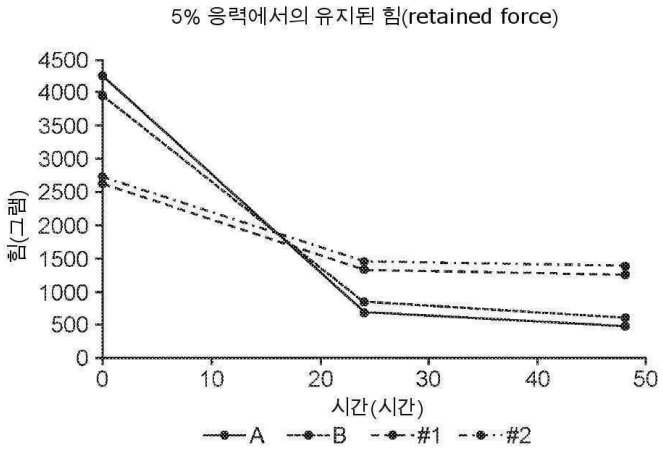
도면3a


다양한 경도를 갖는 3개의 TPU B 층들에 대한
A 층 및 C 층 사이의 병진력
힘 (N/cm²)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0 0.05 0.1 0.15 0.2 0.25 0.3 0.35 0.4 0.45
변위 (mm)
TPU 75A
TPU 85A
TPU 65D
PETG 대조군

도면3b


다양한 경도의 엘라스토머 B 층의 시간에 따른
A 층 및 C 층 사이의 복원력
복원력 (N/cm²)
1200
1000
800
600
400
200
0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
시간(시간)
TPU 75A
TPU 85A
TPU 50D
TPU 75D

도면4


5% 응력에서의 유지된 힘(retained force)
힘(그램)
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0 10 20 30 40 50
시간(시간)
A
B
#1
#2