



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108712893 A

(43)申请公布日 2018.10.26

(21)申请号 201780014449.5

(22)申请日 2017.02.27

(30)优先权数据

2016-044866 2016.03.08 JP

2016-081807 2016.04.15 JP

2016-104694 2016.05.25 JP

2016-131886 2016.07.01 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/007518 2017.02.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/154641 JA 2017.09.14

(71)申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 雪田崇史 山本真纪 永井秀幸

土谷稳史

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 陈彦 李宏轩

(51)Int.Cl.

A61F 5/56(2006.01)

A61M 16/06(2006.01)

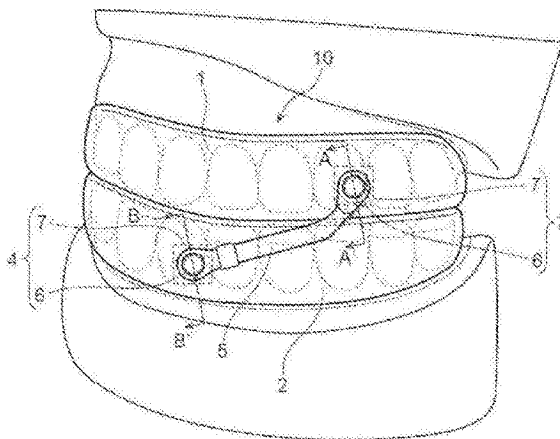
权利要求书3页 说明书37页 附图13页

(54)发明名称

牙套、牙套的套部制造用片以及牙套的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种牙套,其具备构成部位(X),所述构成部位(X)包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且23°C时的弯曲弹性模量(α)满足 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 1000\text{MPa}$ 。



1. 一种牙套,其具备构成部位(X),所述构成部位(X)包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且23°C时的弯曲弹性模量(α)满足 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 1000\text{MPa}$ 。

2. 根据权利要求1所述的牙套,所述构成部位(X)具有叠层结构,所述叠层结构包含:
23°C时的弯曲弹性模量(α_1)满足 $5\text{MPa} \leq \alpha_1 \leq 100\text{MPa}$ 的层(LI),以及
23°C时的弯曲弹性模量(α_2)满足 $200\text{MPa} \leq \alpha_2 \leq 1500\text{MPa}$ 的层(L0)。

3. 根据权利要求2所述的牙套,在所述构成部位(X)的最表面的至少一部分露出有所述层(LI)。

4. 根据权利要求3所述的牙套,所述构成部位(X)是将牙套佩戴于齿列时与牙齿接触的部位,在与牙齿接触的部位的表面的至少一部分露出有所述层(LI)。

5. 一种牙套,其具备构成部位(X),所述构成部位(X)包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且肖氏A硬度满足大于80且小于86。

6. 根据权利要求5所述的牙套,其满足下述(a)~(c)的条件,

(a) 所述烯烃系聚合物(A)包含相对于所述烯烃系聚合物(A)100质量份为51质量份~90质量的烯烃系聚合物成分(A-1),所述烯烃系聚合物成分(A-1)通过DSC法测定得到的熔点为 $100^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$,

(b) 所述烯烃系聚合物(A)包含相对于所述烯烃系聚合物(A)100质量份为10质量份~49质量份的烯烃系聚合物成分(A-2),所述的烯烃系聚合物成分(A-2)通过DSC法测定得到的熔点为 95°C 以下或实质上不存在熔点,

(c) 所述烯烃系聚合物(A)的23°C时的弯曲弹性模量(α)为 $5\text{MPa} \leq \alpha \leq 100\text{MPa}$ 。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的牙套,所述烯烃系聚合物(A)具有来源于硅氧烷结构的骨架。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的牙套,所述构成部位(X)为佩戴于齿列的套部。

9. 一种牙套,是佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于所述层(A)的层(B),层(A)在将所述牙套佩戴于所述齿列时位于所述齿列侧,所述层(B)在所述佩戴时从所述层(A)观察位于与所述齿列相反一侧,

所述层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,

所述层(B)含有选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子,

所述层(A)与所述层(B)的粘接强度为 30MPa 以上,

所述层(A)的弯曲弹性模量为 $50\text{MPa} \sim 300\text{MPa}$,

所述层(B)的弯曲弹性模量比所述层(A)的弯曲弹性模量高,

所述层(A)的弯曲弹性模量与所述层(B)的弯曲弹性模量之差为 $1000\text{MPa} \sim 3000\text{MPa}$ 。

10. 根据权利要求9所述的牙套,所述丙烯酸系热塑性弹性体是包含硬嵌段和软嵌段的嵌段共聚物,

所述丙烯酸系热塑性弹性体的所述硬嵌段的玻璃化转变温度比所述丙烯酸系热塑性弹性体的所述软嵌段的玻璃化转变温度高。

11. 根据权利要求10所述的牙套,所述丙烯酸系热塑性弹性体的所述硬嵌段和所述软嵌段都具有来源于(甲基)丙烯酸烷基酯的(甲基)丙烯酸烷基酯单元,

与所述硬嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数相比,所述软嵌段中

的(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数多。

12. 根据权利要求9~11中任一项所述的牙套,所述聚酯系热塑性弹性体为包含硬嵌段和软嵌段的嵌段共聚物,

所述聚酯系热塑性弹性体的所述硬嵌段的玻璃化转变温度比所述聚酯系热塑性弹性体的所述软嵌段的玻璃化转变温度高。

13. 根据权利要求12所述的牙套,所述聚酯系热塑性弹性体的所述硬嵌段包含具有酯结构的结构单元,

所述聚酯系热塑性弹性体的所述软嵌段包含具有酯多元醇结构的结构单元。

14. 一种牙套,其具备:

第1套,其佩戴于至少左右后侧的齿列,在左右的位于齿列外侧的外壁部分别具有在厚度方向上贯通所述外壁部的第1贯通孔;

第2套,其佩戴于至少左右后侧的齿列,在左右的位于齿列外侧的外壁部分别具有在厚度方向上贯通所述外壁部的第2贯通孔;

第1装配构件,其分别插入至左右的所述第1贯通孔,且具有:从所述外壁部的齿列侧的壁面露出但不突出的第1基部、以及从所述外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面突出的第1装配部;

第2装配构件,其分别插入至左右的所述第2贯通孔,且具有:从所述外壁部的齿列侧的壁面露出但不突出的第2基部、以及从所述外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面突出的第2装配部;以及

一对连接构件,其具有在左右的所述第1装配部和所述第2装配部分别装配的第1连接部和第2连接部,将所述第1套与所述第2套可开闭地连接。

15. 根据权利要求14所述的牙套,其具有下述结构:

利用所述第1装配构件的所述第1基部以及在所述第1装配构件的所述第1装配部装配的所述连接构件的所述第1连接部,夹持所述第1套的所述外壁部,并且利用所述第2装配构件的所述第2基部以及在所述第2装配构件的所述第2装配部装配的所述连接构件的所述第2连接部,夹持所述第2套的所述外壁部的结构,或者

在所述第1装配部配置第1夹持构件,利用所述第1夹持构件以及所述第1装配构件的所述第1基部,夹持所述第1套的所述外壁部,并且在第2装配部配置第2夹持构件,利用所述第2夹持构件以及所述第2装配构件的所述第2基部,夹持所述第2套的所述外壁部的结构。

16. 根据权利要求15所述的牙套,所述第1套中的被所述第1基部与所述第1连接部或所述第1夹持构件所夹持的部分、以及所述第2套中的被所述第2基部与所述第2连接部或所述第2夹持构件所夹持的部分由抗拉强度150N以上且小于2000N的材料构成。

17. 根据权利要求14~16中任一项所述的牙套,所述第1装配构件的所述第1基部以相对于所述外壁部的齿列侧的壁面成为凹部的方式被收纳于所述第1贯通孔内,所述第2装配构件的所述第2基部以相对于所述外壁部的齿列侧的壁面成为凹部的方式被收纳于所述第2贯通孔内。

18. 根据权利要求14~17中任一项所述的牙套,

所述第1套为佩戴于上颌的至少左右后侧的齿列的上颌用套,所述第2套为佩戴于下颌的至少左右后侧的齿列的下颌用套,

从齿列的中心观察,插入至所述第1贯通孔而装配有所述第1装配构件的部位与插入至所述第2贯通孔而装配有所述第2装配构件的部位相比靠后方。

19. 根据权利要求14~18中任一项所述的牙套,所述第1基部的与所述第1套的厚度方向垂直相交的截面和所述第2基部的与所述第2套的厚度方向垂直相交的截面为左右对称和上下对称的至少一者。

20. 根据权利要求1~19中任一项所述的牙套,其是颞下颌关节综合症用牙套或睡眠呼吸暂停综合症用牙套。

牙套、牙套的套部制造用片以及牙套的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及牙套、牙套的套部制造用片以及牙套的制造方法。

背景技术

[0002] 据说阻塞型睡眠呼吸暂停综合症的主要原因是下颌后退而阻塞呼吸道,为了改善阻塞型睡眠呼吸暂停综合症,提出了各种牙套等。牙套等在佩戴时将下颌与上颌相比向前伸出,从而将呼吸道保持得宽,由此改善睡眠时的呼吸暂停、打呼噜。

[0003] 例如,公开了一种口腔用器具,其具有:套在患者的上部和下部各个齿列上的上部牙托和下部牙托,组合有被上部牙托包围的最初保持钩的一套和被下部牙托包围的第2保持钩的一套的咬合垫一套,以及在患者的齿列上套上上部和下部牙托时,为了使患者的下颌能够向前进而在最初保持钩和第2保持钩上设置一对弹性绷带来将各牙托的前部和后部装配/取下的设备(例如,参照日本特许第5815668号公报)。该口腔用器具通过更换弹性绷带,能够调节保持钩间的距离。

[0004] 此外,例如,公开了一种齿科用具,其具备套在上颌齿列上的上颌用具、套在下颌齿列上的下颌用具、以及将上颌用具与下颌用具连接的咬合系统,该咬合系统具有配置于上颌用具和下颌用具的固定部,以及将固定部间连接的臂(arm)部,臂部具有能够调节固定部间的距离的机构(例如,参照美国专利公开2007/0224567号公报)。

[0005] 齿科所使用的牙套(也被称为“牙齿保护套”)有运动用的牙齿保护套、齿列矫正用牙套、颞下颌关节症用牙套、睡眠中佩戴的磨牙用的夜晚保护套(night guard),阻塞性睡眠呼吸暂停综合症用牙套等。

[0006] 运动用的牙齿保护套是在拳击、橄榄球等接触性运动中,保护颌骨、牙齿、口内等不受外力影响为目的的牙齿保护套,公开了使用了乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)的牙齿保护套(例如,参照日本特许第1855802号公报),使用了EVA和聚烯烃系树脂的叠层的牙齿保护套(例如,参照日本特开2002-355352号公报)、以及使用了硅橡胶的牙齿保护套(例如,参照日本特许第1563289号公报)。

[0007] 矫正用牙套是利用材料的弹性对所需部位施加所需矫正力从而使牙齿移动的牙套,由于白天也佩戴,因此往往要求透明性和审美性。

[0008] 作为构成牙套的聚合物材料,例如,日本特开2008-264583号公报中公开了以聚碳酸酯作为基质的叠层品、以丙烯酸系树脂作为基质的叠层品等,日本特表2008-531234号公报中记载了丙烯酸类、聚碳酸酯、氨基甲酸酯、环氧材料等,进一步日本特开平7-39554号公报中记载了聚甲基丙烯酸甲酯、聚烯烃系软质弹性材料等。

[0009] 此外,阻塞性睡眠呼吸暂停综合症用牙套是在睡觉中使下颌和舌位于前方,将上呼吸道扩张,从而改善上呼吸道阻塞和打呼噜的牙套,使用了作为硬质树脂的聚碳酸酯和丙烯酸树脂(例如,参照国际公开第2008/023799号公报)。

[0010] 此外,例如,日本特开2002-355352号公报中公开了一种牙套,其具有由热塑性弹性体形成的层、以及由不具有胶粘性的聚烯烃系树脂形成的层的叠层结构。

[0011] 此外,日本特表2010-501261号公报中公开了一种齿科用器材,其包含能够进行热成型的材料的至少2个层(上述文献第0016段)。

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 日本特许第5815668号公报和美国专利公开2007/0224567号公报中记载的口腔用器具和齿科用具中,埋入有保持垫和固定部,上部牙托和下部牙托以及上颌用具和下颌用具分别与保持垫和固定部紧贴。因此,存在如下问题:在施加由磨牙等产生的力时,特别是对于装配构件等(保持垫、固定部等)在横向(相对于齿列面为平行方向)上施力时,追随性低,口内舒适性不好。

[0014] 例如日本特许第1855802号公报、日本特开2002-355352号公报~日本特许第1563289号公报所记载的硅橡胶和乙烯基系树脂具有在口腔内易于变质、变色、劣化,由于是多孔质材而细菌易于繁殖等问题。另一方面,牙套通常佩戴于上颌或下颌的齿列而留在口腔内,因此佩戴感(嵌套感)也重要。

[0015] 此外,在制作牙套时,或随着时间的经过而伴随佩戴者的成长、齿列的变动,需要进行研磨加工以符合佩戴者的齿列等口腔内的状况,牙套的研磨加工性也是重要的。

[0016] 此外,日本特开2002-355352号公报所记载的牙齿保护套(牙套)和日本特表2010-501261号公报所记载的齿科用器具(牙套)有佩戴感或耐久性差的情况。

[0017] 此外,在制作牙套时,或随着时间的经过而伴随佩戴者的成长、齿列的变动等,需要进行研磨加工以符合佩戴者的齿列等口腔内的状况,牙套的研磨加工性是重要的。然而,使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯等来构成的牙套具有研磨加工性低这样的问题。

[0018] 进一步,作为牙套的制造中所使用的牙套的套部制造用片,期望成型性优异,容易制造牙套。

[0019] 因此本发明的第1方式的目的在于,提供通过磨牙等对于装配构件在横向(相对于齿列面为平行方向)上施加力时的追随性优异、口内舒适性高的牙套。

[0020] 此外,本发明的第2方式的目的在于,提供佩戴性和研磨加工性这两者均优异的牙套、牙套的套部制造用片以及牙套的制造方法。

[0021] 此外,本发明的第3方式的目的在于,提供制造容易,且佩戴感和耐久性优异的牙套以及牙套的制造方法。

[0022] 进一步,本发明的第4方式的目的在于,提供研磨加工性优异的牙套、能够制造成型性优异且研磨加工性优异的牙套的、牙套的套部制造用片以及研磨加工性优异的牙套的制造方法。

[0023] 用于解决课题的方法

[0024] 作为本发明的第1方式,可举出以下实施方式<1>~<11>。

[0025] 作为本发明的第2方式,可举出以下实施方式<12>~<23>。

[0026] 作为本发明的第3方式,可举出以下实施方式<24>~<32>。

[0027] 作为本发明的第4方式,可举出以下实施方式<33>~<42>。

[0028] <1>一种牙套,其具备:第1套,其佩戴于至少左右后侧的齿列,在左右的位于齿

列外侧的外壁部分别具有在厚度方向上贯通所述外壁部的第1贯通孔;第2套,其佩戴于至少左右后侧的齿列,在左右的位于齿列外侧的外壁部分别具有在厚度方向上贯通外壁部的第2贯通孔;第1装配构件,其分别插入至左右的上述第1贯通孔,且具有:从上述外壁部的齿列侧的壁面露出但不突出的第1基部、以及从上述外壁部的与齿列侧的相反一侧的壁面突出的第1装配部;第2装配构件,其分别插入至左右的上述第2贯通孔,且具有:从上述外壁部的齿列侧的壁面露出但不突出的第2基部、以及从上述外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面突出的第2装配部;以及一对连接构件,其具有在左右的上述第1装配部和上述第2装配部分别装配的第1连接部和第2连接部,将上述第1套与上述第2套可开闭地连接。

[0029] <2>根据<1>所述的牙套,上述第1装配构件和上述第2装配构件的至少一者能够从套装卸。

[0030] <3>根据<1>或<2>所述的牙套,其具有下述结构:利用上述第1装配构件的上述第1基部以及在上述第1装配构件的上述第1装配部所装配的上述连接构件的上述第1连接部,夹持上述第1套的上述外壁部,并且利用上述第2装配构件的上述第2基部以及在上述第2装配构件的上述第2装配部所装配的上述连接构件的上述第2连接部,夹持上述第2套的上述外壁部的结构,或者,在上述第1装配部配置第1夹持构件,利用上述第1夹持构件以及上述第1装配构件的上述第1基部,夹持上述第1套的上述外壁部,并且在第2装配部配置第2夹持构件,利用上述第2夹持构件以及上述第2装配构件的上述第2基部,夹持上述第2套的上述外壁部的结构。

[0031] <4>根据<3>所述的牙套,上述第1套中的被上述第1基部与上述第1连接部或上述第1夹持构件所夹持的部分、以及上述第2套中的被上述第2基部与上述第2连接部或上述第2夹持构件所夹持的部分由抗拉强度150N以上且小于2000N的材料构成。

[0032] <5>根据<4>所述的牙套,上述材料为烯烃系树脂。

[0033] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的牙套,上述第1装配构件的上述第1基部以相对于上述外壁部的齿列侧的壁面成为凹部的方式被收纳于上述第1贯通孔内,上述第2装配构件的上述第2基部以相对于上述外壁部的齿列侧的壁面成为凹部的方式被收纳于上述第2贯通孔内。

[0034] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的牙套,上述连接构件具有调节上述第1装配构件与上述第2装配构件的距离的无级调节功能。

[0035] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的牙套,上述连接构件由塑料构成。

[0036] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的牙套,上述第1套为佩戴于上颌的至少左右后侧的齿列的上颌用套,上述第2套为佩戴于下颌的至少左右后侧的齿列的下颌用套,从齿列的中心观察,插入至上述第1贯通孔而装配有上述第1装配构件的部位与插入至上述第2贯通孔而装配有上述第2装配构件的部位相比靠后方。

[0037] <10>根据<9>所述的牙套,上述上颌用套佩戴于上颌的左右后侧的齿列。

[0038] <11>根据<1>~<10>中任一项所述的牙套,上述第1基部的与上述第1套的厚度方向垂直相交的截面和上述第2基部的与上述第2套的厚度方向垂直相交的截面为左右对称和上下对称的至少一者。

[0039] <12>一种牙套,其具备构成部位(X),所述构成部位(X)包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且23℃时的弯曲弹性模量(α)满足 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq$

1000MPa。

[0040] <13>根据<12>所述的牙套,上述烯烃系聚合物(A)具有来源于硅氧烷结构的骨架。

[0041] <14>根据<12>或<13>所述的牙套,上述构成部位(X)具有叠层结构,所述叠层结构包含:23℃时的弯曲弹性模量(α_1)满足 $5\text{MPa} \leq \alpha_1 \leq 100\text{MPa}$ 的层(L1),以及23℃时的弯曲弹性模量(α_2)满足 $200\text{MPa} \leq \alpha_2 \leq 1500\text{MPa}$ 的层(L0)。

[0042] <15>根据<14>所述的牙套,在上述构成部位(X)的最表面的至少一部分露出有上述层(L1)。

[0043] <16>根据<15>所述的牙套,上述构成部位(X)是将牙套佩戴于齿列时与牙齿接触的部位,在与牙齿接触的部位的表面的至少一部分露出有上述层(L1)。

[0044] <17>根据<12>~<16>中任一项所述的牙套,使在50℃干燥24小时后的上述构成部位(X)在37℃的水浴中浸渍24小时时的吸水率(β)满足 $0\% \leq \beta \leq 1.0\%$ 。

[0045] <18>根据<12>~<17>中任一项所述的牙套,上述构成部位(X)为佩戴于齿列的套部。

[0046] <19>根据<12>~<18>中任一项所述的牙套,上述构成部位(X)的厚度为0.3~5.0mm。

[0047] <20>根据<12>~<19>中任一项所述的牙套,其是颞下颌关节综合症用牙套或睡眠呼吸暂停综合症用牙套。

[0048] <21>根据<12>~<20>中任一项所述的牙套,其具备上颌用套、下颌用套、以及将上述上颌用套和上述下颌用套进行连接的连接构件,上述上颌用套和上述下颌用套的至少一者具备上述构成部位(X)。

[0049] <22>一种牙套的套部制造用片,其包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且23℃时的弯曲弹性模量(α)满足 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 1000\text{MPa}$ 。

[0050] <23>一种牙套的制造方法,其具有下述工序:将牙套的套部制造用片进行加热成型来获得牙套的套部,所述牙套的套部制造用片包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且23℃时的弯曲弹性模量(α)满足 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 1000\text{MPa}$ 。

[0051] <24>一种牙套,是佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于上述层(A)的层(B),所述层(A)在将上述牙套佩戴于上述齿列时位于上述齿列侧,所述层(B)在上述佩戴时从上述层(A)观察位于与上述齿列相反一侧,上述层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,上述层(B)含有选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子,上述层(A)与上述层(B)的粘接强度为30MPa以上,上述层(A)的弯曲弹性模量为50MPa~300MPa,上述层(B)的弯曲弹性模量比上述层(A)的弯曲弹性模量高,上述层(A)的弯曲弹性模量与上述层(B)的弯曲弹性模量之差为1000MPa~3000MPa。

[0052] <25>根据<24>所述的牙套,上述丙烯酸系热塑性弹性体是包含硬嵌段和软嵌段的嵌段共聚物,上述丙烯酸系热塑性弹性体的上述硬嵌段的玻璃化转变温度比上述丙烯酸系热塑性弹性体的上述软嵌段的玻璃化转变温度高。

[0053] <26>根据<25>所述的牙套,上述丙烯酸系热塑性弹性体的上述硬嵌段和上述软嵌段都具有来源于(甲基)丙烯酸烷基酯的(甲基)丙烯酸烷基酯单元,与上述硬嵌段中的

(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数相比,上述软嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数多。

[0054] <27>根据<24>~<26>中任一项所述的牙套,上述聚酯系热塑性弹性体为包含硬嵌段和软嵌段的嵌段共聚物,上述聚酯系热塑性弹性体的上述硬嵌段的玻璃化转变温度比上述聚酯系热塑性弹性体的上述软嵌段的玻璃化转变温度高。

[0055] <28>根据<27>所述的牙套,上述聚酯系热塑性弹性体的上述硬嵌段包含具有酯结构的结构单元,上述聚酯系热塑性弹性体的上述软嵌段包含具有酯多元醇结构的结构单元。

[0056] <29>根据<24>~<28>中任一项所述的牙套,其是颞下颌关节综合症用牙套或睡眠呼吸暂停综合症用牙套。

[0057] <30>一种牙套的制造方法,所述牙套是佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于上述层(A)的层(B),所述层(A)在将上述牙套佩戴于上述齿列时位于上述齿列侧,所述层(B)在上述佩戴时从上述层(A)观察位于与上述齿列相反一侧,上述层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,上述层(B)含有聚(甲基)丙烯酸酯,所述牙套的制造方法具有下述工序:通过将含有上述至少1种弹性体的弹性体片进行加热成型,从而形成上述层(A)的工序,以及对于上述层(A),堆积聚(甲基)丙烯酸酯的前体,接着使其固化,从而形成含有聚(甲基)丙烯酸酯的上述层(B)的工序。

[0058] <31>一种牙套的制造方法,所述牙套是佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于上述层(A)的层(B),所述层(A)在将上述牙套佩戴于上述齿列时位于上述齿列侧,所述层(B)在上述佩戴时从上述层(A)观察位于与上述齿列相反一侧,上述层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,上述层(B)含有聚酯,所述牙套的制造方法具有下述工序:通过将包含含有上述至少1种弹性体的弹性体片和叠层于上述弹性体片且含有聚酯的聚酯片的叠层片进行加热成型,从而获得具备上述叠层结构的牙套。

[0059] <32>一种牙套的制造方法,所述牙套是佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于上述层(A)的层(B),所述层(A)在将上述牙套佩戴于上述齿列时位于上述齿列侧,所述层(B)在上述佩戴时从上述层(A)观察位于与上述齿列相反一侧,上述层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,上述层(B)含有选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子,所述牙套的制造方法具有下述工序:通过将含有上述至少1种弹性体的弹性体片进行加热成型,从而形成上述层(A)的工序,以及对于上述层(A),使含有上述至少1种高分子的片热熔合,从而形成含有上述至少1种高分子的上述层(B)的工序。

[0060] <33>一种牙套,其具备构成部位(X),所述构成部位(X)包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且肖氏A硬度满足大于80且小于86。

[0061] <34>根据<33>所述的牙套,上述烯烃系聚合物(A)具有来源于硅氧烷结构的骨架。

[0062] <35>根据<33>或<34>所述的牙套,其满足下述(a)~(c)的条件。(a)上述烯烃系聚合物(A)包含相对于上述烯烃系聚合物(A)100质量份为51质量份~90质量的烯烃系

聚合物成分(A-1),所述烯烃系聚合物成分(A-1)通过DSC法测定得到的熔点为 $100^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 。(b)上述烯烃系聚合物(A)包含相对于上述烯烃系聚合物(A)100质量份为10质量份 ~ 49 质量份的烯烃系聚合物成分(A-2),所述烯烃系聚合物成分(A-2)通过DSC法测定得到的熔点为 95°C 以下或实质上不存在熔点。(c)上述烯烃系聚合物(A)的 23°C 时的弯曲弹性模量(α)为 $5\text{MPa}\leq\alpha\leq 100\text{MPa}$ 。

[0063] <36>根据<33> \sim <35>中任一项所述的牙套,上述构成部位(X)的厚度为 $0.3\text{mm}\sim 5.0\text{mm}$ 。

[0064] <37>根据<33> \sim <36>中任一项所述的牙套,上述构成部位(X)的回弹弹性模量(γ)为 $0\%<\gamma\leq 25\%$ 。

[0065] <38>根据<33> \sim <37>中任一项所述的牙套,使在 50°C 干燥24小时后的上述构成部位(X)在 37°C 的水浴中浸渍24小时时的吸水率(β)满足 $0\%\leq\beta\leq 1.0\%$ 。

[0066] <39>根据<33> \sim <38>中任一项所述的牙套,上述构成部位(X)为佩戴于齿列的套部。

[0067] <40>根据<33> \sim <39>中任一项所述的牙套,其是颞下颌关节综合症用牙套或睡眠呼吸暂停综合症用牙套。

[0068] <41>一种牙套的套部制造用片,其包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且肖氏A硬度满足大于80且小于86。

[0069] <42>一种牙套的制造方法,其具有下述工序:将牙套的套部制造用片进行加热成型,从而获得牙套的套部,所述牙套的套部制造用片包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A),并且肖氏A硬度满足大于80且小于86。

[0070] 发明的效果

[0071] 根据第1方式,可以提供通过磨牙等对装配构件在横向(相对于齿列面为平行方向)上施加力时的追随性优异、口内舒适性高的牙套。

[0072] 根据第2方式,可以提供佩戴性和研磨加工性这两者优异的牙套、牙套的套部制造用片以及牙套的制造方法。

[0073] 根据第3方式,可以提供制造容易,且佩戴感和耐久性优异的牙套及其制造方法。

[0074] 根据第4方式,可以提供研磨加工性优异的牙套、能够制造成型性优异并且研磨加工性优异的牙套的、牙套的套部制造用片以及研磨加工性优异的牙套的制造方法。

附图说明

[0075] 图1为表示第1方式的一例涉及的牙套的概略构成的侧视图。

[0076] 图2为表示第1方式的一例涉及的牙套的概略构成的立体图。

[0077] 图3为表示第1方式的变形例涉及的牙套的概略构成的侧视图。

[0078] 图4为表示第1方式的变形例涉及的牙套的概略构成的立体图。

[0079] 图5中,(a)为图1的A-A'线截面图,(b)为图1的B-B'线截面图。

[0080] 图6为表示构成第1方式的一例所使用的上颌用装配构件的开口构件和嵌合构件的概略图。

[0081] 图7为第1方式的变形例涉及的牙套的放大图。

[0082] 图8为表示第1方式的一例涉及的牙套的制造方法1的图。

- [0083] 图9为表示第1方式的一例涉及的牙套的制造方法2的图。
- [0084] 图10为表示第1方式的一例涉及的牙套的制造方法3的图。
- [0085] 图11为表示第1方式的一例涉及的牙套的制造方法4的图。
- [0086] 图12为表示第3方式的一例涉及的牙套的概略构成的立体图。
- [0087] 图13为图12的X-X线截面图。

具体实施方式

[0088] 本说明书中使用“~”来表示的数值范围表示包含“~”的前后所记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。

[0089] 本说明书中,关于组合物中的各成分的量,在组合物中相当于各成分的物质存在多个的情况下,只要没有特别规定,就是指组合物中存在的该多个物质的合计量。

[0090] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸”为包含丙烯酸和甲基丙烯酸这两者的概念,“(甲基)丙烯酸酯”为包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯这两者的概念。

[0091] 本说明书中,“工序”一词不仅是独立的工序,即使在不能与其它工序明确地区别的情况下,只要可以达成该工序所期望的目的,则也包含于本用语中。

[0092] 本说明书中,“牙套”的概念不仅是通常被称为“牙套”的产品,也包括被称为“牙齿保护套”的产品。

[0093] 本说明书中,所谓“前方”,是指佩戴牙套而上颌用套相对于下颌用套位于垂直上方侧时,从正面方向观察时的外侧(牙套佩戴时的嘴唇侧)方向,所谓“后方”,是指其相反方向(佩戴牙套而上颌用套相对于下颌用套位于垂直上方侧时,从正面方向观察的内侧(牙套佩戴时的腭侧)方向)。

[0094] 本说明书中,所谓“左右”,是指佩戴牙套而上颌用套相对于下颌用套位于垂直上方侧时,从正面方向观察时分别与前方后方和上下方向(垂直向上和垂直向下)正交的方向。此外,上述从正面方向观察,右侧对应于牙套的“左”,左侧对应于牙套的“右”。

[0095] 本说明书中,所谓“截面为左右对称”,是指截面在与其上下方向(垂直向上和垂直向下)正交的方向上对称。

[0096] 以下,对于本发明的第1方式~第4方式的例子,一边参照附图一边进行说明,但本发明不限于附图所示的方式。另外,各图中的构件的大小是示意性的,构件间的大小的相对关系不限于此。此外,实质上具有相同功能的构件在全部附图中附上相同符号,有时省略重复的说明。

[0097] <第1方式>

[0098] [牙套]

[0099] 第1方式涉及的牙套10具备:佩戴于上颌齿列的上颌用套(第1套)1;佩戴于下颌齿列的下颌用套(第2套)2;插入至上颌用套1的左右的贯通孔(第1贯通孔),且具有露出的第1装配部3a的上颌用装配构件(第1装配构件,以下也称为“上颌用构件”)3;插入至下颌用套2的左右的贯通孔(第2贯通孔),且具有露出的第2装配部4a的下颌用装配构件(第2装配构件,以下也称为“下颌用构件”)4;以及一对连接构件5,所述一对连接构件5具有在左右的第1装配部3a和第2装配部4a分别装配的第1连接部和第2连接部,将上颌用套1与下颌用套2可开闭地连接。

[0100] 牙套10配置为:上颌用构件3和下颌用构件4分别插入至上颌用套1和下颌用套2的左右的贯通孔,在上颌用套1和下颌用套2的厚度方向上,两侧分别从上颌用套1和下颌用套2露出。因此,与装配构件被埋入套中的牙套相比,牙套10在由于磨牙等而对于上颌用构件3或下颌用构件4在横向(相对于齿列面为平行方向)上施加力时的追随性优异,口内舒适性高。

[0101] 牙套10具备上颌用套1和下颌用套2。上颌用套1为佩戴于上颌齿列的构件。此外,就上颌用套1而言,从齿列的中心观察在左右后方(图1中,齿列6号~7号),分别具有在厚度方向上贯通位于齿列外侧的上颌侧外壁部(第1外壁部)的贯通孔,上颌用构件3插入至各个贯通孔。下颌用套2为佩戴于下颌齿列的构件,此外,就下颌用套2而言,从齿列的中心观察在左右前方(图1中,齿列3号~4号),分别具有在厚度方向上贯通位于齿列外侧的下颌侧外壁部(第2外壁部)的贯通孔,下颌用构件4插入至各个贯通孔。

[0102] 通过采用上述构成,从而在由于磨牙等而特别是对于上颌用构件3、下颌用构件4等在横向(相对于齿列面为平行方向)上施加力时,可以一定程度地确保上颌用套1和下颌用套2的可动性,可以提供口内舒适性高的牙套10。另一方面,为了固定上颌和下颌的位置,对于施加于上颌用套1和下颌用套2的力(与连接构件5的长轴方向平行方向的力),通过抑制上颌用套1和下颌用套2的可动性,从而可以充分地固定上颌和下颌的位置。

[0103] 另外,上颌用套只要成为可佩戴于上颌的至少左右后侧的齿列的构成即可,也可以是在上颌齿列的中央部分未设置上颌用套的构成。此外,也可以是在上颌齿列的中央部分未设置上颌用套,而将佩戴于上颌的左右后侧的齿列的上颌用套彼此用金属丝等连接的构成。下颌用套也同样。

[0104] 牙套10具备上颌用构件3和下颌用构件4。上颌用构件3是分别插入至上颌用套1所设置的左右的贯通孔,并且配置为在上颌用套1的厚度方向上两侧从上颌用套1露出的构件。进一步,上颌用构件3具有从上颌侧外壁部的齿列侧的壁面1b露出而不突出的第1基部和从上颌侧外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面1a突出的第1装配部3a。更详细地说,上颌用构件3中的第1基部的露出面(背面3b)与上颌侧外壁部的齿列侧的壁面1b位于同一面上,或者如图5(a)所示,位于与上颌侧外壁部的齿列侧的壁面1b相比靠内侧。此外,上颌用构件3中的第1装配部3a从上颌侧外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面1a突出,位于与壁面1a相比靠外侧。

[0105] 下颌用构件4是分别插入至下颌用套2所设置的左右的贯通孔,并且配置为在下颌用套2的厚度方向上,两侧从下颌用套2露出的构件。进一步,下颌用构件4具有从下颌侧外壁部的齿列侧的壁面2b露出而不突出的第2基部和从下颌侧外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面2a突出的第2装配部4a。更详细地说,下颌用构件4中的第2基部的露出面(背面4b)与下颌侧外壁部的齿列侧的壁面2b位于同一面上,或者如图5(b)所示,位于与下颌侧外壁部的齿列侧的壁面2b相比靠内侧。此外,下颌用构件4中的第2装配部4a从下颌侧外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面2a突出,位于与壁面2a相比靠外侧。

[0106] 牙套10具备具有第1连接部和第2连接部的连接构件5。连接构件5是将上颌用构件3与下颌用构件4可开闭地连接的构件,其从齿列的中心观察分别设置于左右,并分别通过第1连接部和第2连接部而装配于左右的第1装配部3a和第2装配部4a。详细地说,具有贯通孔的第1连接部和第2连接部分别嵌入至第1装配部3a和第2装配部4a而被固定。

[0107] 牙套10中,上颌用构件3优选能够从上颌用套1装卸,下颌用构件4优选能够从下颌用套2装卸。在装配构件被埋入套中的牙套中,不能从套取下装配构件,如果要强行取下,则套会破损。另一方面,牙套10中,上颌用构件3和下颌用构件4分别能够从上颌用套1和下颌用套2装卸,因此能够取下上颌用构件3和下颌用构件4来更换,牙套10的清洁容易。

[0108] 关于能够装卸上颌用构件3的构成,牙套10中,如图5(a)和图6所示,上颌用构件3由具有开口部(图6中,虚线部分)的开口构件6、以及具有第1装配部3a并嵌入开口构件6中的嵌合构件7来构成。嵌合构件7插入至上颌用套1的贯通孔,并且从上颌用套1突出而露出的嵌合构件7的第1装配部3a嵌入至开口构件6。开口构件6的开口部可以为凹形,也可以为贯通孔。如图5(b)所示,对于下颌用构件4也同样地,由开口构件6和嵌合构件7来构成。

[0109] 图5(a)所示的牙套10中,嵌合构件7具有从上颌侧外壁部的齿列侧的壁面1b露出而不突出的第1基部和从上颌侧外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面1a突出的第1装配部3a。

[0110] 作为开口构件6和嵌合构件7的其它例,可举出开口构件和铆钉、螺母和螺栓、弹簧锁、鲁尔锁(luer lock)等。另外,对于使得下颌用构件4可装卸的构成也同样,因此省略说明。

[0111] 牙套10中,开口构件与嵌合构件的位置关系可以与上述相反。即,如图7所示,开口构件6装配于上颌用套1的贯通孔内,并且具有第1装配部3a的嵌合构件7可以嵌入至开口构件6。图7为变形例涉及的牙套的放大图。

[0112] 图7所示的牙套10中,开口构件6构成从上颌侧外壁部的齿列侧的壁面1b露出而不突出的第1基部,嵌合构件7构成从上颌侧外壁部的与齿列侧相反一侧的壁面1a突出的第1装配部3a。

[0113] 上颌用构件3和下颌用构件4可举出由金属、塑料等各种材料构成的构件。

[0114] 牙套10中,优选利用上颌用构件3的第1基部和在第1装配部3a所装配的连接构件5的第1连接部,夹持上颌用套1,并且利用下颌用构件4的第2基部和第2装配部4a所装配的连接构件5的第2连接部,夹持下颌用套2。由此,抑制上颌用构件3和下颌用构件4的摇摆。因此,在对上颌用构件3和下颌用构件4施加负荷时,抑制上颌用构件3的背面3b和下颌用构件4的背面4b与牙龈接触而受力,减轻对牙龈的负荷。

[0115] 本方式涉及的牙套中,可以使用连接构件以外的构成,采用上颌用套和下颌用套分别被夹持的构成。例如,可以采用在第1连接部与第1基部之间配置第1夹持构件,利用第1夹持构件和第1基部来夹持上颌用套,并在第2连接部与第2基部之间配置第2夹持构件,利用第2夹持构件和第2基部来夹持下颌用套的构成。

[0116] 上颌用构件3和下颌用构件4同时使用连接构件5,分别夹持上颌用套1和下颌用套2的构成中,关于上颌用套1的上颌侧外壁部的与牙龈侧相反一侧的壁面1a和第1连接部的对着上颌用套1的面的距离a,从降低齿列面的疼痛感方面和保持第1连接部的强度方面出发,优选为0以上且小于 $1+b$ (mm)。b表示第1连接部的厚度。

[0117] 关于下颌用套2的下颌侧外壁部的与牙龈侧相反一侧的壁面2b和第2连接部的对着下颌用套2的面的距离 a' ,从降低齿列面的疼痛感方面和保持第2连接部的强度方面出发,也优选为0以上且小于 $1+b'$ (mm)。b'表示第2连接部的厚度。

[0118] 此外,如后述那样,在牙套佩戴时将下颌向前推出的推(push)型的情况下,施加于上颌用装配构件和下颌用装配构件的力变大,因此与牙套佩戴时将上颌向前拉伸的拉拽

(pu11)型的情况相比,上颌用装配构件和下颌用装配构件的摇摆变得更易于发生。因此,在牙套为推型的情况下,从适当地抑制上颌用装配构件和下颌用装配构件的摇摆方面出发,优选采用上颌用套和下颌用套分别被夹持的构成。

[0119] 此外,从使上颌用套1和下颌用套2与上颌用构件3和下颌用构件4更强烈地紧贴的方面出发,就上颌用构件3的第1基部和下颌用构件4的第2基部而言,各自优选与上颌用套1和下颌用套2相接的面成为凹凸形状。

[0120] 牙套10中,上颌用套1中的被第1基部与第1连接部所夹持的部分、以及下颌用套2中的被第2基部与第2连接部所夹持的部分优选由抗拉强度150N以上且小于2000N的材料构成,更优选由150N以上1000N以下的材料构成,进一步优选由150N以上500N以下的材料构成。通过由比较柔软的材料构成上述被夹持的部分,从而在牙套10的佩戴时,上颌用套1和下颌用套2对于牙齿的追随性高,口内舒适性更优异。

[0121] 本说明书中,抗拉强度是指对使用Nissin标准模型制作的牙套(厚度3mm)的上颌用套中的齿列6号开1.5mm ϕ 的孔,在白齿方向(齿列的背后方向)上进行拉伸试验时发生破裂的强度。

[0122] 作为抗拉强度150N以上且小于2000N的材料,可举出例如,烯烃系树脂、聚酯系树脂、氨基甲酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、丙烯酸系橡胶树脂,其中,优选为烯烃系树脂。

[0123] 烯烃系树脂是将烯烃均聚而成的聚合物、或将烯烃与其它单体聚合而成的共聚物。作为烯烃,优选为碳原子数为2~6的烯烃,可举出例如,乙烯、丙烯、丁烯、甲基戊烯、己烯。作为其它单体,可举出例如,乙酸乙烯酯。

[0124] 作为烯烃系树脂,优选为例如,聚乙烯(PE)、聚乙烯系树脂、聚丙烯(PP)、聚丙烯系树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA),特别优选为聚乙烯(PE)、聚乙烯系树脂、聚丙烯(PP)、聚丙烯系树脂。

[0125] 聚酯系树脂为多元羧酸(二羧酸)与多元醇(二醇)的缩聚物,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0126] 氨基甲酸酯系树脂为具有异氰酸酯基的化合物与具有羟基的化合物的缩聚物,可举出例如,热塑性聚氨酯(TPU)。

[0127] 聚酰胺系树脂是大量单体通过酰胺键结合而形成的聚合物,可举出例如,尼龙6、尼龙11、尼龙12、尼龙66、对系酰胺、间系酰胺。

[0128] 丙烯酸系橡胶树脂是将丙烯酸系橡胶作为主成分的物质,可举出例如,甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯的嵌段共聚物。

[0129] 作为抗拉强度150N以上且小于2000N的材料,可以为市售的材料,也可以使用三井化学(株)制的NOTIO(注册商标)作为聚丙烯树脂。

[0130] 通常,睡眠呼吸暂停综合症用的牙套中,构成上颌用套和下颌用套的材料由丙烯酸系树脂(例如,抗拉强度为3000N左右)等比较硬的材料来形成。其理由是,将装配构件埋入至上颌用套和下颌用套时,需要用上颌用套和下颌用套来支撑所埋入的装配构件,因此由硬的材料构成上颌用套和下颌用套。

[0131] 另一方面,牙套10中,通过采用由上颌用构件3的第1基部和下颌用构件4的第2基部与连接构件5的第1连接部和第2连接部来分别夹持上颌用套1和下颌用套2的构成,从而可以使用比较柔软的材料作为构成上颌用套1和下颌用套2的材料。

[0132] 牙套10中,上颌用套1中的被第1基部与第1连接部所夹持的部分和下颌用套2中的被第2基部与第2连接部所夹持的部分以外的上颌用套1和下颌用套2可以由抗拉强度150N以上且小于2000N的材料构成,也可以由其它材料构成。

[0133] 牙套10中,上颌用构件3的第1基部优选以相对于上颌侧外壁部的齿列侧的壁面1b成为凹部的方式被收纳于贯通孔内。此外,牙套10中,下颌用构件4的第2基部优选以相对于下颌侧外壁部的齿列侧的壁面2b成为凹部的方式被收纳于贯通孔内。由此,在牙套10的佩戴时,抑制背面3b或背面4b与牙龈的接触,在对上颌用构件3或下颌用构件4施加负荷的情况下,施加于牙龈侧的力适当地得以抑制。

[0134] 牙套10中,连接构件5优选具有调节上颌用构件3与下颌用构件4的距离的无级调节功能。例如,作为连接构件5具有无级调节功能的构成,只要是具备外表面具有螺纹的螺栓以及内表面具有螺纹的螺母,且通过螺栓和螺母能够调节上颌用构件3与下颌用构件4的距离的构成即可。由此,在牙套10中,能够适当调节上颌用构件3与下颌用构件4的距离,能够实现佩戴时的微调整。

[0135] 在牙套10具有无级调节功能的情况下,优选连接构件5可以将上颌用构件3与下颌用构件4的距离(中心间距离)调节至18mm~50mm。

[0136] 连接构件5可举出由金属、塑料等各种材料构成的连接构件,从可以适用于金属过敏反应患者,保持构件的强度的同时实现轻量化,或者减少口腔内的不舒适感这样的方面考虑,其中优选为由塑料构成的连接构件。

[0137] 牙套10中,优选如图1和图2所示,从齿列的中心观察,插入至上颌用套1的贯通孔而装配有上颌用构件3的部位与插入至下颌用套2的贯通孔而装配有下颌用构件4的部位相比靠后方(即,后齿侧)。即,牙套10优选为在佩戴时将下颌向前推出的推型。通过使牙套10为推型,从而与后述的拉拽型的情况相比,佩戴时口易于张开。

[0138] 作为推型的牙套10中,施加于上颌用构件3和下颌用构件4的力与牙套为拉拽型的情况相比增大,上颌用构件3和下颌用构件4变得易于摇摆。然而,如上述那样,通过采用上颌用套1和下颌用套2分别被夹持的构成,从而上颌用套1和下颌用套2与上颌用构件3的第1基部和下颌用构件4的第2基部紧贴。因此,即使在采用推型的情况下,上颌用构件3和下颌用构件4的摇摆也被适当地抑制。

[0139] 在牙套10为推型的情况下,上颌用套1中的上颌用构件3所装配的部位优选为与上颌的齿列5号~8号(或齿列5号~7号)所对应的位置的至少一部分,下颌用套2中的下颌用构件4所装配的部位优选为与下颌的齿列2号~5号所对应的位置的至少一部分。

[0140] 另外,本方式涉及的牙套中,从齿列的中心观察,插入至下颌用套的贯通孔而装配有下颌用装配构件的部位与插入至上颌用套的贯通孔而装配有上颌用装配构件的部位相比可以靠后方。即,本方式涉及的牙套可以是在佩戴时将上颌向前拉伸的拉拽型。

[0141] 在本方式涉及的牙套为拉拽型的情况下,下颌用套中的下颌用装配构件所装配的部位优选为与下颌的齿列5号~8号(或齿列5号~7号)所对应的位置的至少一部分,上颌用套中的上颌用装配构件所装配的部位优选为与上颌的齿列2号~5号所对应的位置的至少一部分。

[0142] 图3和图4中示出作为拉拽型的牙套20。作为拉拽型的牙套20中,从齿列的中心观察,插入至下颌用套2的贯通孔而装配有下颌用构件4的部位与插入至上颌用套1的贯通孔

而装配有上颌用构件3的部位相比靠后方。

[0143] 进一步,牙套20具备具有第1连接部和第2连接部的连接构件15。连接构件5是将上颌用构件3与下颌用构件4可开闭地连接的构件,其从齿列的中心观察分别设置于左右,并分别通过第1连接部和第2连接部而装配于左右的嵌合构件7中的第1装配部和第2装配部。

[0144] 接下来,牙套10中,上颌用构件3的第1基部的与上颌用套1的厚度方向(从套的内侧(佩戴时的齿列的内侧)向套的外侧(佩戴时的齿列外侧)的方向)垂直相交的截面优选为左右对称和上下对称的至少一者,更优选为上下左右对称。

[0145] 此外,牙套10中,下颌用构件4的第2基部的与下颌用套2的厚度方向(从套的内侧(佩戴时的齿列的内侧)向套的外侧(佩戴时的齿列外侧)的方向)垂直相交的截面优选为左右对称和上下对称的至少一者,更优选为上下左右对称。

[0146] 通过使这些截面为左右对称和上下对称的至少一者,从而可以使上颌用构件3的第1基部所受到的应力和下颌用构件4的第2基部所受到的应力分散,能够抑制上颌用构件3和下颌用构件4的破损。

[0147] 此外,上颌用构件3的上述截面和下颌用构件4的上述截面的形状可举出例如,三角形、四边形、五边形等多边形、圆形、椭圆形、星形等,例如,作为四边形,可举出正方形、长方形、菱形、梯形、平行四边形等。

[0148] 关于上颌用构件3的上述截面和下颌用构件4的上述截面的形状,从应力分散的方面考虑,更优选为上下左右对称,因此进一步优选为正方形、长方形、菱形、圆形、椭圆形等,从抑制上颌用构件3和下颌用构件4的旋转方面考虑,特别优选为正方形、长方形、菱形、椭圆形等。

[0149] 从抑制由施加于上颌用构件3或下颌用构件4的力带来的上颌用套1或下颌用套2的损伤方面考虑,上颌用构件3的上述截面和下颌用构件4的上述截面的形状优选为不形成角,而带点圆弧。在上述截面的形状为多边形、星形的情况下,优选2条边相接的顶点不形成角而带点圆弧。

[0150] 牙套10中,优选上颌用构件3的上述截面和下颌用构件4的上述截面为长方形形状或椭圆形状,长边或长轴相对于齿列平行(可以为大致平行)。通过使长边或长轴相对于齿列平行,从而可以充分地确保上颌用套1和下颌用套2的上颌用构件3和下颌用构件4的间隙,牙套的设计容易。长边或长轴可以与齿列正交(可以大致正交)。

[0151] 牙套10中,上颌用构件3的上述截面和下颌用构件4的上述截面的高度(与齿列和套的厚度方向正交的方向)优选为10mm以下,更优选为5mm~10mm。

[0152] 以下,对于第1方式涉及的牙套的制造方法进行说明,但制造方法不受特别地限定,例如,牙套的上颌用套和下颌用套的材质不限定于通过吸引等可以变形的材质。

[0153] (牙套的制造方法1)

[0154] 对于牙套10的制造方法1,使用图8来进行说明。如图8(a)所示,准备嵌合构件7,如图8(b)所示,从嵌合构件7的第1装配部3a侧对片11进行吸引压接、加压压接或吸引后加压压接。此时,优选嵌合构件7的背面3b未被片11覆盖而露出,优选嵌合构件7的背面3b位于片11的背面的内侧。

[0155] 接下来,如图8(c)所示,除去覆盖嵌合构件7的第1装配部3a的片11,使第1装配部3a从片11露出。接下来,将与要佩戴牙套10的齿列对应的齿型形成于片11上,形成上颌用套

1。由此,嵌合构件7以两侧从上颌用套1露出的方式来配置。此时,在所制造的牙套10为推型的情况下,优选按照使上颌用套1中装配嵌合构件7的部位成为与上颌的齿列5号~8号(或齿列5号~7号)对应的位置的至少一部分的方式,形成上颌用套1。

[0156] 通过进行与上述同样的操作,构成下颌用构件4的嵌合构件7以两侧从下颌用套2露出的方式来配置。此时,在制造的牙套10为推型的情况下,优选按照使下颌用套2中装配嵌合构件7的部位成为与下颌的齿列2号~5号对应的位置的至少一部分的方式,形成下颌用套2。

[0157] 接下来,如图8(d)所示,在连接构件5的第1连接部所设置的贯通孔中嵌入嵌合构件7的第1装配部3a而在第1装配部3a装配连接构件5之后,使第1装配部3a嵌入开口构件6,制成上颌用构件3。

[0158] 进一步,在连接构件5的第2连接部所设置的贯通孔中嵌入嵌合构件7的第2装配部4a而在第2装配部4a装配连接构件5之后,使第2装配部4a嵌入开口构件6,制成下颌用构件4。

[0159] (牙套的制造方法2)

[0160] 对于牙套10的制造方法2,使用图9来具体地说明。首先,如图9(a)所示,准备构成上颌用构件3的开口构件6,如图9(b)所示,从开口构件6的设置开口部(图9中,虚线部分)的一侧对作为上颌用套1的片11进行吸引压接、加压压接或吸引后加压压接。此时,优选开口构件6的背面3b未被片11覆盖而露出,优选如图所示,开口构件6的背面3b位于片11的背面的内侧。

[0161] 接下来,如图9(c)所示,除去覆盖开口构件6的开口部的片11,使开口部从片11露出。接下来,将与要佩戴牙套10的齿列对应的齿型形成于片11上,形成上颌用套1。由此,开口构件6以两侧从上颌用套1露出的方式配置。此时,在制造的牙套10为推型的情况下,优选按照使上颌用套1中装配开口构件6的部位成为与上颌的齿列5号~8号(或齿列5号~7号)对应的位置的至少一部分的方式,形成上颌用套1。

[0162] 通过进行与上述同样的操作,构成下颌用构件4的开口构件6以两侧从下颌用套2露出的方式配置。此时,在制造的牙套10为推型的情况下,优选按照使下颌用套2中装配开口构件6的部位成为与下颌的齿列2号~5号对应的位置的至少一部分的方式,形成下颌用套2。

[0163] 接下来,如图9(d)所示,在连接构件5的第1连接部设置的贯通孔中嵌入嵌合构件7的第1装配部3a而在第1装配部3a装配连接构件5之后,使第1装配部3a嵌入至开口构件6,制成上颌用构件3。

[0164] 进一步,在连接构件5的第2连接部设置的贯通孔中嵌入嵌合构件7的第2装配部4a而在第2装配部4a装配连接构件5之后,使第2装配部4a嵌入至开口构件6,制成下颌用构件4。

[0165] (牙套的制造方法3)

[0166] 对于牙套10的制造方法3,使用图10来进行说明。首先,如图10(a)所示,代替开口构件6而准备模型12,如图10(b)所示,使作为上颌用套1的片11吸引压接、加压压接或吸引后加压压接于模型12。

[0167] 接下来,如图10(c)所示,除去覆盖模型12的片11,使模型12的表面的一部分从片

11露出。将模型12与开口构件6如后述那样置换时,除去覆盖模型12的片11以使开口构件6的开口部露出。

[0168] 接下来,如图10(d)所示,取下模型12之后,以使开口构件6的开口部从片11被除去的部分露出的方式将开口构件6装配于片11。此时,优选如图所示,开口构件6的背面3b位于片11的背面的内侧,因此,优选使用与模型12相比薄的(优选为薄1mm左右)开口构件6。然后,与牙套的制造方法2同样地操作,制造图10(e)所示的牙套10。

[0169] (牙套的制造方法4)

[0170] 对于牙套10的制造方法4,使用图11来具体地说明。首先,如图11(a)所示,代替嵌合构件7而准备具有突出部13a的模型13,如图11(b)所示,使作为上颌用套1的片11吸引压接、加压压接或吸引后加压压接于模型13。

[0171] 接下来,如图11(c)所示,除去覆盖模型13的片11,使模型13的突出部13a从片11露出。

[0172] 接下来,如图11(d)所示,取下模型13之后,以使嵌合构件7的第1装配部3a从片11被除去的部分突出而露出的方式将嵌合构件7装配于片11。此时,优选如图所示,嵌合构件7的背面3b位于片11的背面的内侧,因此,优选使用与模型13相比基部薄的(优选为薄1mm左右)嵌合构件7。然后,与牙套的制造方法1同样地操作,制造图11(e)所示的牙套10。

[0173] 本方式涉及的牙套的用途不受特别限定,可以适用于运动用的牙套(牙齿保护套)、齿列矫正用牙套、颞下颌关节综合症用牙套、睡眠中所佩戴的磨牙用的牙套(夜晚保护套)、睡眠呼吸暂停综合症用牙套等各种用途,特别适合作为睡眠呼吸暂停综合症用牙套或颞下颌关节综合症用牙套。在牙套为睡眠呼吸暂停综合症用的牙套的情况下,可以很好地用于防止或者至少减少打呼噜、磨牙、睡眠时的呼吸暂停等。

[0174] <第2方式>

[0175] [牙套]

[0176] 以下,对于第2方式的牙套的一实施方式进行说明。另外,对于与第1方式共同的事项,省略其说明(以下,第3、第4方式中也同样)。

[0177] 本方式涉及的牙套具备构成部位(X),所述构成部位(X)包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A)(以下,也称为“烯烃系聚合物(A)”),并且23℃时的弯曲弹性模量(α)满足 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 1000\text{MPa}$ 。

[0178] 本方式涉及的牙套中的成为上述构成部位(X)的部分不受特别限定,从佩戴性和研磨加工性的观点考虑,构成部位(X)优选为佩戴于齿列的套部。另外,不需要套部整体是上述构成部位(X),可以是套部的仅仅一部分,例如只有与牙齿接触的部分为上述构成部位(X),但从成型容易性等观点考虑,优选套部整体为上述构成部位。

[0179] 此外,在构成部位(X)为套部的情况下,本方式涉及的牙套可以由作为套部的上颌用套和下颌用套的至少一者形成的牙套,可以为具备作为套部的上颌用套和下颌用套与其它构件(例如,连接上颌用套和下颌用套的连接构件)的牙套(推型或拉拽型,优选为推型)。

[0180] 在为同时具备上颌用套和下颌用套的牙套的情况下,优选上颌用套和下颌用套的至少一者为构成部位(X),更优选上颌用套和下颌用套这两者都为构成部位(X)。

[0181] 上述构成部位(X)通过包含烯烃系聚合物(A),从而如由EVA形成时那样的细菌繁

殖得以抑制,此外,具有适度的柔软性和硬度。因此,将本方式涉及的牙套佩戴于齿列时佩戴性优异,此外,相当于上述构成部位(X)的部位可以通过研磨而容易地加工,因此例如,在牙套的尺寸、形状不符合佩戴者的齿列时,可以将相当于上述构成部位(X)的部分研磨来修正为符合佩戴者的齿列等的形状。

[0182] 从佩戴性和研磨加工性的观点考虑,构成部位(X)的23℃时的弯曲弹性模量(α)优选为 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 950\text{MPa}$,更优选为 $85\text{MPa} \leq \alpha \leq 950\text{MPa}$,特别优选为 $90\text{MPa} \leq \alpha \leq 900\text{MPa}$ 。

[0183] 作为构成部位(X)所包含的烯烃系聚合物(A),可举出:具有来源于乙烯或丙烯的重复单元,例如,乙烯或丙烯的均聚物、乙烯与丙烯的共聚物、乙烯或丙烯与乙烯和丙烯以外的单体(以下,称为“其它单体”。)的共聚物。

[0184] 作为可以构成烯烃系聚合物(A)的其它单体,包括碳原子数为4以上的直链状、支链状或环状的烯烃、芳香族乙烯基化合物、共轭二烯、非共轭多烯、官能化乙烯基化合物等。

[0185] 作为碳原子数为4以上的直链状或支链状的 α -烯烃,可举出1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等碳原子数4~20(优选为4~10)的直链状的 α -烯烃;3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯等优选为碳原子数5~20(更优选为5~10)的支链状的 α -烯烃等。

[0186] 作为环状烯烃,可举出例如,环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯、乙烯基降冰片烯、乙烯基环己烷等碳原子数4~20(优选为5~15)的化合物。

[0187] 作为芳香族乙烯基化合物,可举出苯乙烯; α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对二甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯、对乙基苯乙烯等单烷基苯乙烯或多烷基苯乙烯等。

[0188] 作为共轭二烯,可举出例如,1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯等碳原子数4~20(优选为4~10)的化合物。

[0189] 作为非共轭多烯,可举出例如,1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、4,8-二甲基-1,4,8-癸三烯(DMDT)、二环戊二烯、环己二烯、二环辛二烯、亚甲基降冰片烯、5-乙烯基降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、6-氯甲基-5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,3-二异亚丙基-5-降冰片烯、2-亚乙基-3-异亚丙基-5-降冰片烯、2-亚丙基-2,2-降冰片二烯等碳原子数5~20(优选为5~10)的化合物。

[0190] 作为官能化乙烯基化合物,可举出例如,含羟基烯烃;卤代烯烃;丙烯酸、丙酸、3-丁烯酸、4-戊烯酸、5-己烯酸、6-庚烯酸、7-辛烯酸、8-壬烯酸、9-癸烯酸等不饱和羧酸类;烯丙胺、5-己烯胺、6-庚烯胺等不饱和胺类;(2,7-辛二烯基)琥珀酸酐、五丙烯基琥珀酸酐、上述不饱和羧酸类的酸酐等不饱和酸酐类;上述不饱和羧酸类的卤化物;4-环氧-1-丁烯、5-环氧-1-戊烯、6-环氧-1-己烯、7-环氧-1-庚烯、8-环氧-1-辛烯、9-环氧-1-壬烯、10-环氧-1-癸烯、11-环氧-1-十一碳烯等不饱和环氧化合物类等。

[0191] 含羟基烯烃只要是具有羟基的烯烃系化合物即可。作为含羟基烯烃,优选为末端羟基化烯烃化合物。

[0192] 作为末端羟基化烯烃化合物,可举出例如,乙醇、烯丙醇、羟基化-1-丁烯、羟基化-1-戊烯、羟基化-1-己烯、羟基化-1-辛烯、羟基化-1-癸烯、羟基化-1-十二碳烯、羟基化-1-十四碳烯、羟基化-1-十六碳烯、羟基化-1-十八碳烯、羟基化-1-二十碳烯等碳原子数4~20(优选为4~10)的直链状的羟基化 α -烯烃;羟基化-3-甲基-1-丁烯、羟基化-4-甲基-1-戊烯、羟基化-3-甲基-1-戊烯、羟基化-3-乙基-1-戊烯、羟基化-4,4-二甲基-1-戊烯、羟基化-4-甲基-1-己烯、羟基化-4,4-二甲基-1-己烯、羟基化-4-乙基-1-己烯、羟基化-3-乙基-1-己烯等优选为碳原子数5~20(更优选为5~10)的支链状的羟基化 α -烯烃等。

[0193] 作为卤代烯烃,可举出例如,卤代-1-丁烯、卤代-1-戊烯、卤代-1-己烯、卤代-1-辛烯、卤代-1-癸烯、卤代-1-十二碳烯、卤代-1-十四碳烯、卤代-1-十六碳烯、卤代-1-十八碳烯、卤代-1-二十碳烯等碳原子数4~20(优选为4~10)的直链状的卤代 α -烯烃;卤代-3-甲基-1-丁烯、卤代-4-甲基-1-戊烯、卤代-3-甲基-1-戊烯、卤代-3-乙基-1-戊烯、卤代-4,4-二甲基-1-戊烯、卤代-4-甲基-1-己烯、卤代-4,4-二甲基-1-己烯、卤代-4-乙基-1-己烯、卤代-3-乙基-1-己烯等优选为碳原子数5~20(更优选为5~10)的支链状的卤代 α -烯烃等。

[0194] 此外,构成部位(X)所包含的上述烯烃系聚合物(A)优选具有来源于硅氧烷结构的骨架。构成部位(X)所包含的上述烯烃系聚合物(A)通过除了碳原子数为2或3的重复单元以外,进一步具有来源于硅氧烷结构的骨架,因此可以提高拒水性、拒油性和耐磨损性。

[0195] 具有来源于硅氧烷结构的骨架的烯烃系聚合物(A)例如,可以通过使碳原子数为2或3的烯烃系单体(乙烯或丙烯)与具有硅氧烷结构(-SiO-)的单体进行共聚来获得。或者,通过使具有硅氧烷结构的单体与具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物加成或使具有硅氧烷结构的聚合物与具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物交联,从而可以获得具有碳原子数为2或3的重复单元并且具有来源于硅氧烷结构的骨架的烯烃系聚合物(A)。

[0196] 作为具有碳原子数为2或3的重复单元和来源于硅氧烷结构的骨架的烯烃系聚合物(A),可以使用市售品,可以使用例如,Exfola(注册商标,三井化学(株)制)、GENIOPLAST(瓦克旭化成有机硅(株)制)、clinbell(富士化学(株)制)。

[0197] 构成部位(X)如果满足23℃时的弯曲弹性模量(α)为 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 1000\text{MPa}$ 的关系,则作为树脂成分,可以仅使用具有碳原子数为2或3的重复单元而不具有来源于硅氧烷结构的骨架的烯烃系聚合物(A-1)来形成,也可以仅使用具有碳原子数为2或3的重复单元和来源于硅氧烷结构的骨架的烯烃系聚合物(A-2)来形成,也可以使用掺混有烯烃系聚合物(A-1)和烯烃系聚合物(A-2)的树脂来形成,也可以将烯烃系聚合物(A-1)和烯烃系聚合物(A-2)的至少一者与其它树脂成分(B)进行掺混来形成。

[0198] 构成部位(X)的厚度取决于牙套的部位,但如果是套部,则优选为0.3~5.0mm。如果构成部位(X)的厚度为0.3mm以上,则佩戴牙套时即使由于磨牙等施加了强的荷重,也可抑制构成部位(X)的破损。另一方面,如果构成部位(X)的厚度为5.0mm以下,则将佩戴牙套时口腔内的异物感抑制得低,获得良好的佩戴感。从这样的观点考虑,构成部位(X)的厚度更优选为0.4mm~4.5mm,进一步优选为0.5mm~4.0mm。

[0199] 构成部位(X)在50℃干燥24小时之后,在37℃的水浴中浸渍24小时时的吸水率(β)优选满足 $0\% \leq \beta \leq 1.0\%$,更优选满足 $0\% \leq \beta \leq 0.5\%$ 。

[0200] 这里,吸水率(β)是将刚在50℃干燥24小时之后,在37℃的水浴中浸渍之前的构成

部位(X)的质量设为W0,刚在37℃的水浴中浸渍24小时之后的构成部位(X)的质量设为W1时,通过以下的式(I)来算出的值。

$$[0201] \quad \text{吸水率}(\beta) = [(W1-W0)/W0] \times 100(\%) \quad (I)$$

[0202] 如果构成部位的上述吸水率(β)为1.0%以下,则可以抑制将牙套用含水的洗涤液洗涤时、佩戴者佩戴牙套时等构成部位(X)由于饮料、唾液等而吸收水分发生膨胀从而损伤佩戴感。

[0203] 另外,可以利用烯烃的重复结构将吸水率(β)抑制得低。

[0204] 上述构成部位(X)可以为单层,也可以具有将2层以上叠层了的叠层结构。在构成部位(X)具有叠层结构的情况下,至少1层包含烯烃系聚合物(A),作为构成构成部位(X)的叠层体整体,23℃时的弯曲弹性模量(α)满足 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 1000\text{MPa}$ 的关系即可,但也可以具有包含23℃时的弯曲弹性模量(α_1)满足 $5\text{MPa} \leq \alpha_1 \leq 100\text{MPa}$ 的层(LI)(以下,也称为“LI层”),以及23℃时的弯曲弹性模量(α_2)满足 $200\text{MPa} \leq \alpha_2 \leq 1500\text{MPa}$ 的层(L0)(以下,也称为“L0层”)的叠层结构。构成部位(X)通过具有包含具有上述那样的弯曲弹性模量的LI层和L0层的叠层结构,从而在佩戴牙套时,可以制成佩戴性和研磨加工性在与牙齿接触一侧和与舌、嘴唇接触一侧彼此不同的构成。

[0205] 在构成部位(X)具有包含分别具有上述那样的弯曲弹性模量的LI层和L0层的叠层结构的情况下,优选为在构成部位(X)的最表面的至少一部分露出有上述层(LI)。

[0206] 由于LI层具有柔软性,因此如果LI层作为构成部位(X)的例如与牙齿接触一侧(内层侧)的最表面而露出,则即使在佩戴中与齿龈接触,也不易对佩戴者带来疼痛感。另一方面,如果LI层作为构成部位(X)的与舌、嘴唇接触的一侧(外层侧)的最表面而露出,则即使碰到舌、嘴唇,佩戴者也不易感到不舒适感、疼痛感。

[0207] 另外,上述LI层的表面可以薄薄地涂布有亲水涂层或疏水涂层。

[0208] 作为亲水涂层,可举出LAMBIC(大阪有机化学工业(株)制)等。作为疏水涂层,可举出pikasshu((株)pikasshu制)等。

[0209] 另外,作为牙套整体,优选具有例如不会因佩戴中的磨牙等而破损那样的高强度,但在将牙套佩戴于齿列时,与牙齿接触的面优选具有根据齿列的形状而变形的柔软性。因此,在构成部位(X)具有包含分别具有上述那样的弯曲弹性模量的LI层和L0层的叠层结构的情况下,从舒适性、佩戴感的观点考虑,优选上述构成部位(X)为将牙套佩戴于牙齿时与牙齿接触的部位,与牙齿接触的的部分的表面的至少一部分露出有上述LI层。例如,可以将构成部位(X)的内层侧(与牙齿接触的一侧)设为LI层,将外层侧(与舌、嘴唇接触的一侧)设为L0层。

[0210] 从上述那样的观点考虑,LI层的23℃时的弯曲弹性模量(α_1)优选为 $5\text{MPa} \leq \alpha_1 \leq 95\text{MPa}$,更优选为 $10\text{MPa} \leq \alpha_1 \leq 95\text{MPa}$,特别优选为 $10\text{MPa} \leq \alpha_1 \leq 90\text{MPa}$ 。

[0211] 23℃时的弯曲弹性模量(α_1)满足 $5\text{MPa} \leq \alpha_1 \leq 100\text{MPa}$ 的LI层可以使用市售品来构成,可举出例如,TAFMER DF-810(三井化学(株))、NOTIO SN-0285(三井化学(株)制)、VISTAMAXX 6102(埃克森美孚公司制)、ZELAS(三菱化学(株)制)等。

[0212] 另一方面,L0层的23℃时的弯曲弹性模量(α_2)优选为 $500\text{MPa} \leq \alpha_2 \leq 1500\text{MPa}$,更优选为 $700\text{MPa} \leq \alpha_2 \leq 1300\text{MPa}$,特别优选为 $800\text{MPa} \leq \alpha_2 \leq 1200\text{MPa}$ 。

[0213] 23℃时的弯曲弹性模量(α_2)满足 $200\text{MPa} \leq \alpha_2 \leq 1500\text{MPa}$ 的L0层可以使用市售品来

构成,可举出例如,Prime Polypro F327((株)普瑞曼聚合物公司制)、novatec HD HJ590N(日本polyethylene(株)制)、wellnex(日本Polypro(株)制)等。

[0214] 另外,在构成部位(X)具有包含分别具有上述那样的弯曲弹性模量的LI层和LO层的叠层结构的情况下,只要LI层和LO层的至少一层包含烯烃系聚合物(A)即可,如果LI层和LO层的树脂种类不同,则由于热膨胀率的差而易于剥离,制造牙套时有成型温度受到限制的可能性,因此优选LI层和LO层这两者包含烯烃系聚合物(A)。另外,在该情况下,LI层所包含的烯烃系聚合物(A-I)和LO层所包含的烯烃系聚合物(A-O)的分子量、结构即使不同,由于都是“具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物”,从而也可以确保高密合性。

[0215] 此外,LI层和LO层可以介由粘接层来叠层。在将LI层和LO层介由粘接层进行叠层的情况下,作为粘接层,可以使用各种公知的粘接剂。可举出例如粘着性粘接剂、压敏性粘接剂、光固化性粘接剂、热熔粘接剂。作为这样的粘接剂,可举出丙烯酸粘接剂、氨基甲酸酯粘接剂、环氧粘接剂、聚酯粘接剂、聚乙烯醇粘接剂、聚烯烃粘接剂、改性聚烯烃粘接剂、聚乙烯基烷基醚粘接剂、橡胶粘接剂、氯乙烯-乙酸乙烯酯粘接剂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS共聚物)粘接剂、其氢化物(SEBS共聚物)粘接剂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物等乙烯粘接剂、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等丙烯酸酯粘接剂等,如果粘接性、透明性、加工性良好,则不受特别限定。

[0216] LI层和LO层可以通过热熔合来粘接。

[0217] [牙套的套部制造用片]

[0218] 本方式涉及的牙套的套部制造用片是用于形成上述构成部位(X)的片。

[0219] 制造本方式涉及的牙套的套部制造用片的方法不受特别限定,通过将包含烯烃系聚合物(A)、进一步根据需要的软化剂等添加剂的组合物(X)利用挤出成型、压延成型、压制成型、注射成型、真空成型、加压成型、真空加压成型等任意的成型法加工成片状来形成。

[0220] 此外,在制成具有叠层结构的片的情况下,例如,可以通过将构成各层的组合物共挤出来制成叠层片;可以形成构成各层的单层的片,将各层重叠进行热压从而制成叠层片。此外,可以在叠层的片的至少一者上涂布上述粘接剂使其粘接从而制成叠层片。

[0221] (软化剂)

[0222] 上述组合物(X)中,根据需要可以配合软化剂。作为软化剂,可以使用以往公知的软化剂。可举出工艺油、润滑油、石蜡、液体石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、石油沥青和凡士林等石油系物质;煤焦油和煤焦油沥青等煤焦油类;蓖麻油、亚麻子油、菜籽油、豆油和椰子油等脂肪油;妥尔油、蜜蜡、巴西棕榈蜡和羊毛脂等蜡类;蓖麻油酸、棕榈酸、硬脂酸、12-羟基化硬脂酸、褐煤酸、油酸和芥酸等脂肪酸或其金属盐;石油树脂、香豆酮茛树脂和无规立构聚丙烯等合成高分子;邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯和癸二酸二辛酯等酯系化合物、其它微晶蜡、以及液状聚丁二烯或其改性物或氢化物;液状聚硫橡胶等。

[0223] (其它添加剂)

[0224] 上述组合物(X)中,可以根据需要配合各种耐候稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、滑动防止剂、抗粘连剂、防雾剂、成核剂、润滑剂、颜料、染料、防老剂、盐酸吸收剂、无机或有机的填充剂、有机系或无机系发泡剂、交联剂、共交联剂、交联助剂、粘着剂、阻燃剂等添加剂。

[0225] 作为添加剂的具体例,可举出苯酚系稳定剂、2,6-二-叔丁基-对甲酚、四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-间甲酚)、生育酚类、抗坏血酸、二月桂基硫代二丙酸酯、磷酸系稳定剂、脂肪酸单甘油酯、N,N-[双-2-羟基乙基]烷基胺、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、硬脂酸钙、氧化镁、氢氧化镁、氧化铝、氢氧化铝、二氧化硅、粘土、石膏、玻璃纤维、二氧化钛、碳酸钙、炭黑等。

[0226] [牙套的制造方法]

[0227] 本方式涉及的牙套例如可以通过将上述牙套的套部制造用片进行加热成型来获得。

[0228] 本方式涉及的牙套除了使用具有上述材料、物性和结构的套部制造用片作为材料以外,可以利用与以往的牙套同样的方法,例如,通过国际公开第2002/98521号小册子、日本特开2010-131181号公报等所记载的方法来制造。

[0229] 本方式的牙套的制造方法具有将上述牙套的套部制造用片进行加热成型来获得牙套的套部的工序(以下也称为“加热成型工序”)。

[0230] 作为加热成型工序,可举出:将上述牙套的套部制造用片加热直至软化,沿齿列模型或颌模型来制造牙套的工序;使用齿列模型或颌模型来制作凹型的模具,在其中注入上述牙套的套部制造用片来制造牙套的工序;等。本方式的牙套的制造方法可以具有加热成型工序以外的其它工序。

[0231] 作为其它工序,可举出将由加热成型工序获得的套部进行研磨加工的工序(研磨加工工序)。在研磨加工工序中,例如,将套部研磨加工以使其符合佩戴者的齿列等口腔内的状况。套部是将牙套的套部制造用片进行加热成型而获得的,因此研磨加工性优异。

[0232] 此外,在制造具备上颌用套和下颌用套的牙套的情况下,本实施方式的牙套的制造方法可以具有下述工序:用于制造上颌用套的加热成型工序,以及用于制造下颌用套的加热成型工序。

[0233] 在制造具备上颌用套、下颌用套以及连接构件的牙套的情况下,本实施方式的牙套的制造方法可以具有下述工序:用于制造上颌用套的加热成型工序,用于制造下颌用套的加热成型工序以及将连接构件装配于上颌用套和下颌用套的工序。

[0234] <第3方式>

[0235] [牙套]

[0236] 以下,对于第3方式的牙套的一实施方式进行说明。

[0237] 本方式的牙套是佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于上述层(A)的层(B),所述层(A)在将上述牙套佩戴于上述齿列时位于上述齿列侧,所述层(B)在上述佩戴时从上述层(A)观察位于与上述齿列相反一侧,上述层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,上述层(B)含有选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子,上述层(A)与上述层(B)的粘接强度为30MPa以上,上述层(A)的弯曲弹性模量为50MPa~300MPa,上述层(B)的弯曲弹性模量比上述层(A)的弯曲弹性模量高,上述层(A)的弯曲弹性模量与上述层(B)的弯曲弹性模量之差(即,差的绝对值。以下相同。)为1000MPa~3000MPa。

[0238] 本方式的牙套的制造容易,佩戴感和耐久性优异。实现这样的效果的理由推测如下。

[0239] 可以认为,在本方式中,通过使佩戴时位于齿列侧的层(A)的弯曲弹性模量为上述范围,从而对于佩戴者而言,获得既不过硬也不过软,刚刚好的触感,因此佩戴感提高。

[0240] 可以认为通过使层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体而易于达成层(A)的上述弯曲弹性模量。

[0241] 此外,可以认为在本实施方式中,通过使层(A)与层(B)的粘接强度为30MPa以上,从而可以在维持包含层(A)与层(B)的叠层结构的状态下佩戴,因此佩戴感提高。

[0242] 可以认为通过层(A)含有上述弹性体,以及层(B)含有选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子,从而易于达成层(A)与层(B)的上述粘接强度。

[0243] 此外,可以认为本实施方式中,通过使层(B)的弯曲弹性模量比层(A)的弯曲弹性模量高,层(A)的弯曲弹性模量与层(B)的弯曲弹性模量之差为1000MPa~3000MPa,从而耐久性提高。

[0244] 可以认为通过使层(A)含有上述弹性体,以及层(B)含有选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子,从而易于达成层(A)与层(B)的上述弯曲弹性模量之差。

[0245] 此外,本实施方式中,作为层(A)的材质,通过使用热塑性弹性体,从而对于牙套形状的加热成型容易。因此,本实施方式的牙套的制造容易。

[0246] 层(A)是将牙套佩戴于齿列时位于齿列侧的层。层(A)的弯曲弹性模量为50MPa~300MPa,从进一步提高佩戴感的观点考虑,优选为100MPa~250MPa,更优选为100MPa~200MPa。

[0247] 层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体。

[0248] 层(A)可以包含至少1种弹性体以外的其它成分。

[0249] 作为选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,优选为包含硬嵌段和软嵌段的嵌段共聚物。

[0250] 上述嵌段共聚物中,优选硬嵌段的玻璃化转变温度(T_g)比软嵌段的玻璃化转变温度(T_g)高。

[0251] 作为硬嵌段的T_g,优选为30℃~200℃,更优选为60℃~140℃,特别优选为60℃~120℃。

[0252] 作为软嵌段的T_g,优选为-100℃~0℃,更优选为-80℃~-20℃,特别优选为-40℃~-50℃。

[0253] 作为上述嵌段共聚物的丙烯酸系热塑性弹性体中,优选硬嵌段和软嵌段都具有来源于(甲基)丙烯酸烷基酯的(甲基)丙烯酸烷基酯单元。

[0254] 在该情况下,优选与硬嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数(以下,也称为碳原子数C1)相比,软嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数(以下,也称为碳原子数C2)多。

[0255] 作为硬嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数(碳原子数C1),优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1或2,特别优选为1(即,(甲基)丙烯酸烷基酯单元为(甲基)丙烯酸甲酯单元)。

[0256] 此外,硬嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元优选为甲基丙烯酸烷基酯单元。硬嵌

段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元特别优选为甲基丙烯酸甲酯单元。

[0257] 作为上述嵌段共聚物的聚酯系热塑性弹性体的硬嵌段优选包含具有酯结构的结构单元。

[0258] 软嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数(碳原子数C2)只要比碳原子数C1多即可。

[0259] 作为碳原子数C1与碳原子数C2之差,优选为1以上,更优选为1~6,进一步优选为2~5,特别优选为2~4。

[0260] 此外,软嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元优选为丙烯酸烷基酯单元。软嵌段中的(甲基)丙烯酸烷基酯单元特别优选为丙烯酸丁酯单元。

[0261] 作为上述嵌段共聚物的聚酯系热塑性弹性体的软嵌段优选包含具有酯多元醇结构的结构单元。

[0262] 上述嵌段共聚物中,硬嵌段的质量相对于硬嵌段和软嵌段的合计质量的比率在层(A)的弯曲弹性模量成为50MPa~300MPa的范围内适当选择,优选为5质量%~95质量%,更优选为10质量%~90质量%,特别优选为15质量%~85质量%。

[0263] 上述嵌段共聚物中,硬嵌段和软嵌段的合计质量相对于嵌段共聚物的总量的比率优选为80质量%~100质量%,更优选为90质量%~100质量%。

[0264] 丙烯酸系热塑性弹性体的质均分子量(Mw)在层(A)的弯曲弹性模量成为50MPa~300MPa的范围内适当选择,优选为10000~1000000,更优选为20000~800000,特别优选为50000~500000。

[0265] 在丙烯酸系热塑性弹性体为上述嵌段共聚物的情况下,硬嵌段的质均分子量(Mw)在层(A)的弯曲弹性模量成为50MPa~300MPa的范围内适当选择,优选为10000~1000000,更优选为20000~800000,特别优选为50000~500000。

[0266] 在丙烯酸系热塑性弹性体为上述嵌段共聚物的情况下,软嵌段的质均分子量(Mw)在层(A)的弯曲弹性模量成为50MPa~300MPa的范围内适当选择,优选为10000~1000000,更优选为20000~800000,特别优选为50000~500000。

[0267] 关于聚酯系热塑性弹性体的质均分子量(Mw)、聚酯系热塑性弹性体为上述嵌段共聚物时的硬嵌段的质均分子量(Mw)和软嵌段的质均分子量(Mw),也与上述丙烯酸系热塑性弹性体相同。

[0268] 本说明书中的质均分子量(Mw)是指使用凝胶渗透色谱(GPC),通过下述GPC测定方法,测定得到的值。

[0269] GPC测定装置-Shimadzu公司制 LC-10AD

[0270] 柱-Shodex K-806L 30cm×2根

[0271] 样品的调制-使作为测定对象的高分子在室温(20℃~30℃)下溶解于溶剂(四氢呋喃),准备浓度0.1%(w/v)的样品溶液。

[0272] 测定条件-将样品溶液100μL以流动相(例如,四氢呋喃),柱温度40℃,1.0ml/min.的流速导入至柱。

[0273] 利用差示折射率计(RI-101)测定被柱分离的样品溶液中的样品浓度。利用聚甲基丙烯酸甲酯标准试样制作通用标准曲线(Universal Calibration),算出高分子成分的质均分子量(Mw)。

- [0274] 解析可以使用数据处理软件Empower2 (Waters公司制)。
- [0275] 作为相对于层(A)的总量的丙烯酸系热塑性弹性体或聚酯系热塑性弹性体的含量,分别优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,特别优选为80质量%~100质量%。
- [0276] 聚酯系热塑性弹性体可以是日本特开平11-181034号公报所记载的交联后的脂肪族聚酯。
- [0277] 作为交联的脂肪族聚酯(交联前的脂肪族聚酯),可以是脂肪族多元醇与脂肪族不饱和多元酸或脂肪族不饱和多元酸和脂肪族饱和多元酸的混合物的缩聚物。
- [0278] 此外,作为交联的脂肪族聚酯,可以是脂肪族多元醇与脂肪族羟基羧酸与脂肪族不饱和多元酸或脂肪族不饱和多元酸和脂肪族饱和多元酸的混合物的缩聚物。
- [0279] 作为脂肪族不饱和多元酸,一般而言,优选为二元酸。
- [0280] 作为脂肪族不饱和多元酸,可举出富马酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐等。脂肪族不饱和多元酸类的使用量优选为使用的多元酸的0.1摩尔%~20摩尔%,更优选为0.5摩尔%~10摩尔%,进一步优选为1摩尔%~5摩尔%。
- [0281] 作为脂肪族饱和多元酸的具体例,可举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、丁烷四甲酸等。
- [0282] 作为多元醇,一般而言,优选为二官能醇。
- [0283] 作为多元醇类的具体例,可举出乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、双丙甘醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、聚丁二醇等二官能醇。
- [0284] 此外,还可举出甘油、三羟甲基丙烷等三官能以上的醇。可以包含少量。
- [0285] 其中,优选为下述通式(1)所示的乙二醇的聚合物,特别优选为二甘醇和三甘醇。
- [0286] $\text{HO}-(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n\text{-H}$ (1)
- [0287] 这里,n满足 $2 \leq n \leq 10$ 。
- [0288] 作为羟基羧酸的具体例,可举出乙醇酸、乳酸、6-羟基己酸、或它们的组合等。特别优选为乳酸与6-羟基己酸的组合。此外,作为其组成比,优选为乳酸30摩尔%~70摩尔%和6-羟基己酸70摩尔%~30摩尔%,更优选为乳酸50摩尔%和6-羟基己酸50摩尔%。
- [0289] 作为它们的组合,在所得的聚酯为结晶性聚合物的情况下,优选熔点为25℃以下的组合,此外,在所得的聚酯为非晶性聚合物的情况下,优选玻璃化转变点为25℃以下的组合。可举出例如,二甘醇与琥珀酸和富马酸的混合物的聚酯、三甘醇与琥珀酸和富马酸的混合物的聚酯、二甘醇与己二酸和富马酸的混合物的聚酯、三甘醇与己二酸和富马酸的混合物的聚酯等。可举出例如,乳酸和6-羟基己酸和衣康酸与三甘醇的混合物的聚酯、乳酸和6-羟基己酸和衣康酸与二甘醇的混合物的聚酯、乳酸和6-羟基己酸和富马酸与二甘醇的混合物的聚酯等。
- [0290] 进行交联的脂肪族聚酯可以被二异氰酸酯化合物那样的粘合剂扩链,结构中包含氨基甲酸酯键。
- [0291] 作为将脂肪族聚酯进行交联的方法的具体例,可举出例如,利用热的热聚合、利用紫外线的光聚合、利用 γ 射线的聚合等。
- [0292] 一般而言,在热聚合的情况下,交联需要数小时~数十小时,与此相对,在光聚合

的情况下,数秒~数分钟就能够固化,从需要的装置的规模等考虑,可以适当地采用利用紫外线的光聚合。

[0293] 热聚合中的自由基引发剂,即,自由基聚合引发剂不受特别限定,可以使用公知的过氧化苯甲酰、对氯过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化二-叔丁基、1,1-叔丁基过氧化-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯等过氧化物和偶氮二异丁腈等偶氮化合物。它们可以使用1种或将2种以上混合使用。

[0294] 这些自由基引发剂以相对于包含脂肪族不饱和多元酸的脂肪族聚酯100质量份为0.005质量份~5质量份,优选为0.01质量份~3质量份的比例来使用,优选至少相对于脂肪族聚酯所包含的阻聚剂为等摩尔以上来使用。在通过热聚合法来固化的情况下,聚合温度和聚合时间根据所使用的自由基聚合引发剂、固化物的大小等来适当选择。

[0295] 利用紫外线的光聚合中的自由基引发剂,即,敏化剂不受特别限定,可以使用公知的4-苯氧基二氯苯乙酮、4-叔丁基-二氯苯乙酮、4-叔丁基-三氯苯乙酮等。它们可以使用1种或将2种以上混合使用。

[0296] 敏化剂以相对于包含脂肪族不饱和多元酸的脂肪族聚酯100质量份为0.005质量份~5质量份、优选为0.01质量份~3质量份的比例来使用。进一步,还可以在上述敏化剂中并用上述自由基聚合引发剂。利用 γ 射线的聚合中,自由基聚合引发剂不是特别必要的。

[0297] 层(A)可以包含选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体以外的其它成分。作为其它成分,可举出软化剂。作为软化剂,可举出以往公知的软化剂,可以是上述组合物(X)中根据需要所配合的软化剂。作为其它成分,可举出上述组合物(X)中根据需要所配合的其它添加剂。

[0298] 层(B)为叠层于层(A)的层,是在将牙套佩戴于齿列时,从层(A)观察位于与齿列相反一侧的层。层(A)与层(B)的粘接强度为30MPa以上,优选为50MPa以上。

[0299] 此外,层(A)的弯曲弹性模量与层(B)的弯曲弹性模量之差(即,差的绝对值。以下相同。)优选为1500MPa~3000MPa。

[0300] 层(B)含有选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子。

[0301] 作为聚(甲基)丙烯酸酯,可以使用包含来源于(甲基)丙烯酸酯的结构单元(以下,也称为“(甲基)丙烯酸酯单元”)的通常的聚(甲基)丙烯酸酯。

[0302] 聚(甲基)丙烯酸酯可以是丙烯酸酯的均聚物,可以是甲基丙烯酸酯的均聚物,可以是丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的共聚物。

[0303] 聚(甲基)丙烯酸酯中的(甲基)丙烯酸酯单元的含量相对于聚(甲基)丙烯酸酯的总量,优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,特别优选为80质量%~100质量%。

[0304] 作为聚(甲基)丙烯酸酯,优选为上述层(A)可以包含的丙烯酸系热塑性弹性体以外的聚(甲基)丙烯酸酯。

[0305] 此外,聚(甲基)丙烯酸酯优选包含甲基丙烯酸酯单元。

[0306] 聚(甲基)丙烯酸酯中的甲基丙烯酸酯单元的含量相对于聚(甲基)丙烯酸酯的总量,优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,特别优选为80质量%~

100质量%。

[0307] 作为(甲基)丙烯酸酯单元,优选为(甲基)丙烯酸烷基酯单元。

[0308] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯单元的烷基部的碳原子数,优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1或2,特别优选为1(即,(甲基)丙烯酸烷基酯单元为(甲基)丙烯酸甲酯单元)。

[0309] 聚(甲基)丙烯酸酯可以包含(甲基)丙烯酸酯单元以外的结构单元。

[0310] 作为(甲基)丙烯酸酯单元以外的结构单元,可举出来源于(甲基)丙烯酸(优选为甲基丙烯酸)的结构单元、来源于 α -烯烃(优选为乙烯、丙烯或丁烯)的结构单元等。

[0311] 作为聚(甲基)丙烯酸酯,优选为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物(MMA-MAA共聚物),特别优选为PMMA。

[0312] 作为聚酯,可以使用作为至少1种多元羧酸和至少1种多元醇的缩聚物的通常的聚酯。

[0313] 作为多元羧酸,优选为二羧酸,更优选为对苯二甲酸或2,6-萘二甲酸。

[0314] 作为多元醇,优选为二醇(即二元醇),更优选为乙二醇、1,3-环丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇。

[0315] 在使用1种多元醇的情况下,1种多元醇优选为乙二醇,在使用2种以上多元醇的情况下,优选2种以上多元醇中的1种为乙二醇。进一步优选2种以上多元醇中的1种为乙二醇,其它1种为1,4-环己烷二甲醇。

[0316] 聚酯优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、二醇改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)或聚萘二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0317] 还可以使用国际公开第2013/061462号、日本特表2009-513800号、日本特表2009-513801号等所记载的公知的聚酯。

[0318] 此外,作为优选的聚酯,还可举出对苯二甲酸与2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇与1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的缩聚物X。

[0319] 上述缩聚物X中,对苯二甲酸的残基的比例优选为30摩尔%~70摩尔%,更优选为40摩尔%~60摩尔%。

[0320] 上述缩聚物X中,2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的残基的比例优选为5摩尔%~25摩尔%,更优选为10摩尔%~20摩尔%。

[0321] 上述缩聚物X中,1,4-环己烷二甲醇的残基的比例优选为25摩尔%~50摩尔%,更优选为30摩尔%~40摩尔%。

[0322] 上述缩聚物X的玻璃化转变温度(T_g)优选为99°C~125°C。

[0323] 聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯的质均分子量(M_w)分别优选为10000~1000000,更优选为20000~800000,特别优选为50000~500000。

[0324] 在层(B)含有聚(甲基)丙烯酸酯或聚酯的情况下,作为相对于层(B)的总量的聚(甲基)丙烯酸酯或聚酯的含量,优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,特别优选为80质量%~100质量%。

[0325] 层(B)可以包含选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子以外的其它成分。

[0326] 作为层(B)可以含有的其它成分,可举出与层(A)可以含有的其它成分同样的成

分。

[0327] 以下,参照图12和图13,对于牙套的一例进行说明。

[0328] 如图12和图13所示那样,牙套100具备叠层结构,所述叠层结构包含:佩戴时位于齿列侧的层(A)100A,以及叠层于层(A)且在佩戴时从层(A)观察位于与齿列相反一侧的层(B)100B。

[0329] 牙套100为下颌用牙套的一例。

[0330] 在牙套100中,层(A)100A含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,层(B)100B含有选自由聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子,层(A)100A与层(B)100B的粘接强度为30MPa以上,层(A)100A的弯曲弹性模量为50MPa~300MPa,层(B)100B的弯曲弹性模量比层(A)100A的弯曲弹性模量高,层(A)100A的弯曲弹性模量与层(B)100B的弯曲弹性模量之差为1000MPa~3000MPa。

[0331] 在该一例中,上颌用套1和下颌用套2的至少一者具备包含上述层(A)与层(B)的叠层结构(未图示)。

[0332] [牙套的制造方法]

[0333] 作为制造本方式的牙套的方法,没有特别限定,可以适当采用公知的方法。作为牙套的优选的制造方法,可举出第1~第3制造方法。

[0334] <第1制造方法>

[0335] 第1制造方法为制造如下牙套的方法,所述牙套为佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于上述层(A)的层(B),所述层(A)在将上述牙套佩戴于上述齿列时位于上述齿列侧,所述层(B)在上述佩戴时从上述层(A)观察位于与上述齿列相反一侧,上述层(A)含有选自由丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,上述层(B)包含聚(甲基)丙烯酸酯,

[0336] 所述牙套的制造方法具有下述工序,即:通过将含有上述至少1种弹性体的弹性体片进行加热成型,从而形成上述层(A)的工序;以及在上述层(A)的上述相反一侧(即,上述佩戴时,从上述层(A)观察与上述齿列相反一侧),堆积聚(甲基)丙烯酸酯的前体,接着使其固化,从而形成含有聚(甲基)丙烯酸酯的上述层(B)的工序。

[0337] 加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量优选为50MPa~300MPa。加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量的优选范围与层(A)的弯曲弹性模量的优选范围同样。

[0338] 加热成型前的弹性体片可以通过压制成型、挤出成型等公知的方法来制作。

[0339] 弹性体片向层(A)形状的加热成型优选使用牙套成型用的模型(下颌模型或上颌模型)来进行。此时,更优选使片软化,将软化的片成型为符合上述模型的形状的牙套形状。作为加热成型,可以适用吸引成型、加压成型、吸引+加压成型等。

[0340] 作为聚(甲基)丙烯酸酯的前体,可举出(甲基)丙烯酸酯(单体)、(甲基)丙烯酸酯的低聚物、(甲基)丙烯酸酯的预聚物、(甲基)丙烯酸(单体)、(甲基)丙烯酸的低聚物、(甲基)丙烯酸的预聚物或它们的混合物。优选为甲基丙烯酸酯(单体)、甲基丙烯酸酯的低聚物、甲基丙烯酸酯的预聚物、甲基丙烯酸(单体)、甲基丙烯酸的低聚物、甲基丙烯酸的预聚物或它们的混合物。

[0341] 聚(甲基)丙烯酸酯的前体对于层(A)的堆积可以按照齿科材料的领域中公知的手法来进行。

[0342] 堆积于层(A)的聚(甲基)丙烯酸酯的前体的固化也可以通过光聚合、热聚合等齿科材料的领域中公知的方法来进行。

[0343] 在第1制造方法中,加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量优选为50MPa~300MPa。加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量的优选范围与层(A)的弯曲弹性模量的优选范围同样。

[0344] 在与用于获得层(B)的固化条件相同的条件下使聚(甲基)丙烯酸酯的前体固化来获得片B的情况下,优选片B的弯曲弹性模量比加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量高,加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量与片B的弯曲弹性模量之差为1000MPa~3000MPa。

[0345] 加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量与片B的弯曲弹性模量之差的优选范围和层(A)的弯曲弹性模量与层(B)的弯曲弹性模量之差的优选范围同样。

[0346] <第2制造方法>

[0347] 第2制造方法是制造如下的牙套的方法,所述牙套是佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于上述层(A)的层(B),所述层(A)在将上述牙套佩戴于上述齿列时位于上述齿列侧,所述层(B)在上述佩戴时从上述层(A)观察位于与上述齿列相反一侧,上述层(A)含有选自丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,上述层(B)含有聚酯,所述牙套的制造方法具有下述工序,即:通过将包含含有上述至少1种弹性体的弹性体片以及叠层于上述弹性体片且含有聚酯的聚酯片的叠层片进行加热成型来获得具备上述叠层结构的牙套的工序。

[0348] 在获得牙套的工序中,叠层片可以将各片热熔合、共挤出,通过挤出涂布等公知的方法来制作。

[0349] 在获得牙套的工序中,叠层片的加热成型优选使用牙套成型用的模型(下颌模型或上颌模型)来进行。

[0350] 第2制造方法中,叠层之前的弹性体片的弯曲弹性模量优选为50MPa~300MPa。叠层之前的弹性体片的弯曲弹性模量的优选范围与层(A)的弯曲弹性模量的优选范围同样。

[0351] 优选叠层之前的聚酯片的弯曲弹性模量比叠层之前的弹性体片的弯曲弹性模量高,叠层之前的弹性体片的弯曲弹性模量与叠层之前的聚酯片的弯曲弹性模量之差为1000MPa~3000MPa的前体。

[0352] <第3制造方法>

[0353] 第3制造方法为制造如下的牙套的方法,所述牙套为佩戴于齿列的牙套,其具备叠层结构,所述叠层结构包含层(A)和叠层于上述层(A)的层(B),所述层(A)在将上述牙套佩戴于上述齿列时位于上述齿列侧,所述层(B)在上述佩戴时从上述层(A)观察位于与上述齿列相反一侧,上述层(A)含有选自丙烯酸系热塑性弹性体和聚酯系热塑性弹性体所组成的组中的至少1种弹性体,上述层(B)含有选自聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯所组成的组中的至少1种高分子,所述牙套的制造方法具有下述工序,即:通过将含有上述至少1种弹性体的弹性体片进行加热成型,从而形成上述层(A)的工序,以及在上述层(A)的上述相反一侧(即,在上述佩戴时,从上述层(A)观察与上述齿列相反一侧),使含有上述至少1种高分子的片(以下,也称为“含有高分子片”)热熔合,从而形成含有上述至少1种高分子的上述层(B)的工序。

[0354] 含有高分子片对于层(A)的热熔合使用佩戴有层(A)的牙套成型用的模型(下颌模

型或上颌模型),除此以外,可以通过与弹性体片向层(A)形状的加热成型同样的手法来进行。

[0355] 第3制造方法中,加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量优选为50MPa~300MPa。加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量的优选范围与层(A)的弯曲弹性模量的优选范围同样。

[0356] 优选热熔合前的含有高分子片的弯曲弹性模量比加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量高,加热成型前的弹性体片的弯曲弹性模量与热熔合前的含有高分子片的弯曲弹性模量之差为1000MPa~3000MPa的前体。

[0357] <第4方式>

[0358] [牙套]

[0359] 以下,对于第4方式的牙套的一实施方式进行说明。

[0360] 本方式涉及的牙套具备构成部位(X),所述构成部位(X)包含具有碳原子数为2或3的重复单元的烯烃系聚合物(A)(以下,也称为“烯烃聚合物(A)”),并且肖氏A硬度满足大于80且小于86。

[0361] 另外,本方式涉及的牙套中的成为上述构成部位(X)的部分不受特别限定,例如,与上述第2方式同样。

[0362] 上述构成部位(X)通过包含烯烃系聚合物(A),与由EVA形成的时相比,细菌的繁殖得以抑制,此外,具有适度的柔软性和硬度。因此,本实施方式涉及的牙套中,相当于上述构成部位(X)的部位可以通过研磨来容易地加工,因此例如,在牙套的尺寸、形状等未与佩戴者的齿列相符时,可以将相当于上述构成部位(X)的部分研磨来修正为符合佩戴者的齿列等的形状。

[0363] 作为烯烃系聚合物(A),可以使用市售品,可举出例如,TAFMER DF-810(三井化学(株))、VISTAMAXX 6102(埃克森美孚公司制)、ZELAS(三菱化学(株)制)。

[0364] 此外,构成部位(X)可以具有与第2方式中的构成部位(X)同样的物性、包含与第2方式中的构成部位(X)同样的成分。

[0365] 此外,牙套可以满足下述(a)~(c)的条件。由此,能够使后述的构成部位(X)的回弹弹性模量(γ)成为预定的值。

[0366] (a) 烯烃系聚合物(A)相对于烯烃系聚合物(A)100质量份,包含51质量份~90质量的烯烃系聚合物成分(A-1)(也称为成分(A-1)),该成分(A-1)通过DSC(差示扫描量热测定)法测定得到的熔点为100°C~170°C。

[0367] (b) 烯烃系聚合物(A)相对于烯烃系聚合物(A)100质量份,包含10质量份~49质量份的烯烃系聚合物成分(A-2)(也称为成分(A-2)),该成分(A-2)通过DSC法测定得到的熔点为95°C以下,或实质上不存在熔点。

[0368] (c) 烯烃系聚合物(A)的23°C时的弯曲弹性模量(α)为 $5\text{MPa} \leq \alpha \leq 100\text{MPa}$ 。

[0369] 成分(A-1)只要具有碳原子数为2或3的重复单元,并且通过DSC法测定得到的熔点为100°C~170°C,就不受特别限定,例如,优选为包含来源于丙烯的重复单元90摩尔%~100摩尔%的烯烃系聚合物,更优选为包含来源于丙烯的重复单元95摩尔%~100摩尔%的烯烃系聚合物。

[0370] 成分(A-1)中,除了来源于丙烯的重复单元以外,可以包含来源于乙烯的重复单元

和来源于上述其它单体的重复单元的至少一者。

[0371] 成分(A-1)通过DSC法测定得到的熔化热(ΔH_c)优选为20J/g以上,更优选为40J/g以上,进一步优选为50J/g以上。熔化热(ΔH_c)的上限没有特别限定,例如,熔化热(ΔH_c)只要是120J/g以下即可。

[0372] 从成型性、耐热性和机械特性的观点考虑,成分(A-1)通过DSC法测定得到的熔点优选为120℃以上,更优选为140℃以上,进一步优选为150℃以上。

[0373] 成分(A-1)在135℃的十氢化萘中测定得到的特性粘度 $[\eta]$ 优选为0.5dl/g~10dl/g,更优选为1.0dl/g~6.0dl/g,进一步优选为1.0dl/g~4.0dl/g。由此,具有能够获得显示良好的流动性,易于与其它成分配合,机械强度优异的牙套的倾向。

[0374] 成分(A-1)按照ASTM D 1238在230℃、以荷重2.16kg测定得到的熔体流动速率(MFR)优选为0.001g/10分钟~50g/10分钟,更优选为0.1g/10分钟~30g/10分钟,进一步优选为0.1g/10分钟~10g/10分钟。

[0375] 成分(A-2)只要是具有碳原子数为2或3的重复单元,并且通过DSC法测定得到的熔点为95℃以下或实质上不存在熔点的成分,就不受特别限定,例如,优选为包含来源于丙烯的重复单元40摩尔%以上且小于90摩尔%的烯烃系聚合物,更优选为包含来源于丙烯的重复单元50摩尔%~85摩尔%的烯烃系聚合物。

[0376] 成分(A-2)中,除了来源于丙烯的重复单元以外,可以包含来源于乙烯的重复单元和来源于上述其它单体的重复单元的至少一者。

[0377] 成分(A-2)通过DSC法测定得到的熔化热(ΔH_c)优选为10J/g以下,更优选为5J/g以下,进一步优选为1J/g以下。

[0378] 成分(A-2)优选为通过DSC法测定得到的熔点为90℃以下或实质上不存在熔点,更优选为通过DSC法测定得到的熔点为80℃以下或实质上不存在熔点。

[0379] 另外,所谓实质上不存在熔点,是指起因于熔融峰的熔化热 ΔH_c 为1J/g以下。

[0380] 成分(A-2)在135℃的十氢化萘中测定得到的特性粘度 $[\eta]$ 优选为0.01dl/g~10dl/g,更优选为0.05dl/g~10dl/g,进一步优选为0.1dl/g~5.0dl/g。如果特性粘度处于0.01dl/g~10dl/g的范围内,则有能够获得显示良好的流动性,易于与其它成分配合,且机械强度优异的牙套的倾向。

[0381] 成分(A-2)按照ASTM D 1238在230℃、以荷重2.16kg测定得到的熔体流动速率(MFR)优选为0.01g/10分钟~100g/10分钟,更优选为0.01g/10分钟~50g/10分钟,进一步优选为0.1g/10分钟~30g/10分钟,特别优选为0.1g/10分钟~10g/10分钟。

[0382] 从佩戴性和研磨加工性的观点考虑,烯烃系聚合物(A)的23℃时的弯曲弹性模量(α)优选为 $5\text{MPa} \leq \alpha \leq 100\text{MPa}$,更优选为 $10\text{MPa} \leq \alpha \leq 95\text{MPa}$,进一步优选为 $30\text{MPa} \leq \alpha \leq 90\text{MPa}$,特别优选为 $35\text{MPa} \leq \alpha \leq 85\text{MPa}$ 。

[0383] 构成部位(X)的回弹弹性模量(γ)优选为 $0\% < \gamma \leq 25\%$,更优选为 $1\% \leq \gamma \leq 20\%$ 。通过使构成部位(X)的回弹弹性模量(γ)为25%以下,从而对牙齿的冲击得以缓和,口腔内的舒适性提高。

[0384] 牙套可以具备:在具有对应于本方式的构成部位(X)的层(LI)(以下,有时称为“LI层”)的同时还具有其它层的叠层结构。例如,牙套具有LI层的同时,可以具有第2方式中的L0层。

[0385] 此外,第4方式中的LI层可以满足第2方式中的LI层的任一物性条件。

[0386] 此外,由构成LI层的烯烃系聚合物(A)和构成LO层的烯烃系聚合物构成的叠层片优选为在23℃时的弯曲弹性模量(α)满足 $80\text{MPa} \leq \alpha \leq 1000\text{MPa}$ 。

[0387] [牙套的套部制造用片]

[0388] 本方式涉及的牙套的套部制造用片是用于形成上述构成部位(X)的片。本方式涉及的牙套的套部制造用片具有适度的柔软性和硬度,因此能够制造成型性优异,进一步研磨加工性优异的牙套。

[0389] [牙套的制造方法]

[0390] 本方式涉及的牙套可以通过将第4方式的牙套的套部制造用片进行加热成型来获得。

[0391] 本方式涉及的牙套除了使用具有上述材料、物性和结构的套部制造用片作为材料以外,可以通过与以往的牙套同样的方法来制造,例如,可以通过上述第2方式所记载的方法来制造。

[0392] 实施例

[0393] 以下,通过实施例来说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。另外,各实施例中,如以下那样操作来测定各物性值。

[0394] <吸水率(表1~表5)>

[0395] 按照ASTM D570-98:2010,求出将各例中获得的单层片、叠层片、层(A)的形成中所使用的片或单层牙套的形成中所使用的PMMA片在37℃的水浴中24小时浸渍后的吸水率(%)。

[0396] <咖啡着色性(表1、表2和表5)>

[0397] 将各例中获得的单层片或叠层片浸渍于市售的速溶咖啡调整为1.4质量%的咖啡液中,在37℃保持24小时。对于24小时后取出的片的着色性,使用Colour CUTE i型号CC-i(suga试验机(株)制),使用反射模式来进行色差(ΔE)测定。

[0398] <研磨加工性(表1、表2和表5)>

[0399] 牙套的研磨加工性的评价如以下那样实施。

[0400] 将ultimate XL(NSK制)的棒(bar)旋转速度设为15000转/分钟,对于所使用的棒使用作为金属研磨的CX251G(Diaswiss制),以约30秒研磨深度1cm。此时将目视确认到绒毛的情况设为评分5。接着,使用作为海绵研磨的SA point(秋山产业制)进行研磨,将目视确认到绒毛的情况设为评分4。接着,使用作为细研磨用的LISKOS(erkodent公司制)进行研磨,将目视确认到绒毛的情况设为评分3,将目视未确认到绒毛的情况设为评分2。将牙套柔软,稳定而研磨困难的情况设为评分1。

[0401] <佩戴感(表1和表2)>

[0402] 将牙套佩戴于牙齿15分钟,基于以下评分,评价牙套的佩戴感。将佩戴时可以完全没有不舒适感地佩戴,佩戴中完全没有对齿列面的疼痛感的情况设为评分5。将虽然佩戴时有若干不舒适感,但不舒适感是实用上没有问题的程度,此外,佩戴中完全没有对齿列面的疼痛感的情况设为评分4。将佩戴中对齿列面有若干的疼痛感,但疼痛感是实用上没有问题的程度,此外,佩戴时完全没有不舒适感的情况设为评分3。将佩戴时有不舒适感,佩戴中对齿列面有疼痛感的情况设为评分2。将佩戴时的不舒适感显著,佩戴中对齿列面的疼痛感显

著的情况设为评分1。

[0403] <佩戴感(表3和表4)>

[0404] 将牙套佩戴于齿列15分钟,将佩戴时可以没有不舒适感地佩戴,佩戴中没有对齿列面疼痛感的情况设为评分3。将佩戴时有不舒适感和佩戴中有对齿列面疼痛感的至少一者所对应的情况设为评分2。将基本上得不到层(A)与层(B)的粘接,难以作为叠层牙套进行佩戴的情况设为评分1。

[0405] <弯曲弹性模量(表1~表5)>

[0406] 按照JIS K7171:2008,在23℃的气氛下以速度1mm/min的条件测定单层片、叠层片、层(A)的形成中所使用的片或单层牙套的形成中所使用的PMMA片的弯曲弹性模量(α),将所得的值设为弯曲弹性模量。

[0407] <弯曲弹性模量(表3和表4)>

[0408] 使用层(B)的形成中所使用的“Orthocryl”,在与层(B)的制作条件(粉末与液体的体积比、聚合条件等)同样的条件下制作出1mm厚的片。按照JIS K7171:2008,在23℃的气氛下以速度1mm/min的条件测定所得的片、层(B)的形成中所使用的片或单层牙套的形成中所使用的PMMA片的弯曲弹性模量,将所得的值设为弯曲弹性模量(β)。

[0409] <层(A)与层(B)的弯曲弹性模量之差($\beta-\alpha$),表3和表4>

[0410] 通过从弯曲弹性模量(β)减去弯曲弹性模量(α),从而算出层(A)与层(B)的弯曲弹性模量之差($\beta-\alpha$)。

[0411] <肖氏A硬度,表3~表5)>

[0412] 按照JIS K6253-3:2012测定层(A)的形成中所使用的片、单层牙套的形成中所使用的PMMA片或各例中获得的单层片的肖氏A硬度(硬度计硬度(durometer hardness),类型A),将所得的值设为层(A)的肖氏A硬度。

[0413] <层(A)与层(B)的粘接强度(表3和表4)>

[0414] -实施例1B和2B、以及比较例1B和2B-

[0415] 从层(A)的形成中所使用的片切出纵7cm×横2cm的平版(A)。

[0416] 使用层(B)的形成中所使用的“Orthocryl”,在与层(B)的制作条件(粉末与液体的体积比、聚合条件等)同样的条件下制作1mm厚的片,从所得的片切出纵7cm×横2cm的平版(B)。

[0417] 在平版(A)的纵1cm×横2cm的区域以厚度0.1mm涂布粘接树脂(3M制DP-8010Blue),接着,介由该粘接树脂,将平版(A)与平版(B)进行粘接。从粘接起经过24小时之后,使用IMADA制ZTS-1000,将平版(B)在相对于平版(A)垂直的方向上拉伸直至断裂,将断裂点设为层(A)与层(B)的粘接强度。

[0418] -实施例3B~9B、以及比较例3B和4B-

[0419] 将平版(B)变更为从层(B)的形成中所使用的片切出的纵7cm×横2cm的平版(B),除此以外,与实施例1B同样地操作,测定层(A)与层(B)的粘接强度。

[0420] <回弹弹性模量(表5)>

[0421] 按照JIS K6400,测定使16.310g的硬球从460mm的高度下落到各例中获得的单层片上时的弹回高度L(mm),求出由下述式定义的回弹弹性模量,评价冲击吸收性。

[0422] 回弹弹性模量(%) = $[L(\text{mm})/460] \times 100$

[0423] <细菌附着性(表5)>

[0424] 将各例中获得的单层片切成1cm见方的试验片,将试验片放入至12孔的细胞培养板中,使用齿科填充用复合树脂Fantasista(Sun Medical(株)制),将左右2处固定。将在BHI(脑心浸液)培养基上培养变形链球菌(*Streptococcus mutans*)(NBRC 13955,由独立行政法人制品评价技术标准机构生物中心分售的产品)而准备的悬浮液(分光光度计(WPA, C08000细胞浓度计(Cell Density Meter))中600nm时的浊度 $OD_{600}=0.7$)50 μ l滴加至试验片上,在厌氧条件下,在37 $^{\circ}$ C,培养2小时。接着,将包含蔗糖5质量%的BHI培养基3ml滴加至试验片表面。再次,在厌氧条件下在37 $^{\circ}$ C,培养6小时。

[0425] 将试验片从培养基取出至35mm ϕ 的培养皿,利用PBS(磷酸缓冲生理盐水),洗掉未附着于试验片的细菌。将试验片转移至离心管,添加1.0N氢氧化钠水溶液3ml。将离心管振荡以剥离试验片上的生物膜之后,在37 $^{\circ}$ C的温浴中浸渍1小时。接着,进行离心分离(2000 \times g,1分钟),将上清液通过苯酚硫酸分析法定量化,利用酶标仪测定490nm时的吸光度,将糖量定量。将其结果示于表5中。表5所记载的数值表示糖量越大,则生物膜附着量越多,细菌附着性越高。

[0426] <片成型性(表5)>

[0427] 使用各例中获得的单层片来尝试进行牙套的成型,评价片成型性。在各例中获得的单层片中,将沿齿列面成型为牙套的情况设为3,将能够成型为牙套但目视观测到气泡等厚度不均的情况设为2,将由于片的下垂等而没能成型为牙套的情况设为1。

[0428] 另外,以下实施例1A~4A和实施例101A~104A所使用的片(单层片)是通过使用设定为190 $^{\circ}$ C的(株)神藤金属工业所制液压式热压机,将各树脂颗粒以10MPa的压力进行片成型来制作的。在0.5~2mm厚的片(200 \times 200 \times 0.5~2mm)的情况下,进行预热5~7分钟左右,以10MPa加压1~2分钟之后,使用设定为20 $^{\circ}$ C的另一(株)神藤金属工业所制液压式热压机,以10MPa压缩,冷却5分钟左右,制作出测定用试样。作为热板,使用了5mm厚的黄铜板。

[0429] 在牙套的制造中使用叠层片的情况下,使2张单层片利用上述方法进行热熔合,制作出叠层片。

[0430] [实施例1A]

[0431] 作为最内层(T1)用片,使用市售的烯烃系软质聚合物TAFMER DF-810(三井化学(株)制)制作出软质烯烃的1mm厚的单层片。另外,最内层(T1)对应于上述L1层。

[0432] 作为最外层(T2)用片,制作出等规聚丙烯(Prime Polypro[注册商标]F327((株)普瑞曼聚合物公司制))的1mm厚的单层片。另外,最内层(T2)对应于上述L0层。

[0433] 将最内层(T1)用片与最外层(T2)用片重叠并热熔合,从而获得了厚度2mm的烯烃系叠层片。

[0434] 作为牙套制作的模型,使用(株)Nissin制INVICTUS的下颌,作为牙套的成型机,使用(株)松风制Model Capture Try,将上述烯烃系叠层片在由于软化而下垂了1.5cm的阶段进行吸引成型,获得了作为目标物质的牙套。

[0435] [实施例2A、3A]

[0436] 将最内层(T1)用片的制作中所使用的TAFMER DF-810分别变更为NOTIO SN-0285(三井化学(株)制)和VISTAMAXX 6102(埃克森美孚公司制),除此以外,与实施例1A同样地操作,获得了烯烃系叠层片和牙套。

[0437] [实施例4A]

[0438] 将最内层(T1)和最外层(T2)的各片分别变更为2mm厚,除此以外,与实施例1A同样地操作,获得了烯烃系叠层片和牙套。

[0439] [实施例101A、102A]

[0440] 制作出等规聚丙烯(Prime Polypro[注册商标]F327((株)普瑞曼聚合物制))的2mm厚度或3mm厚度的烯烃系单层片。与实施例1A同样地操作,获得了作为目标物质的牙套。

[0441] [实施例103A、104A]

[0442] 将等规聚丙烯(Prime Polypro[注册商标]F327((株)普瑞曼聚合物公司制))和Exfola(注册商标,三井化学(株)制),或作为聚乙烯的12P Mirason(三井杜邦株式会社制)与作为具有硅氧烷结构的聚合物的Exfola(注册商标,三井化学(株)制)以9:1的质量比率分别混炼而获得了颗粒。使用所得的颗粒,制作出3mm厚度的烯烃系单层片,除此以外,与实施例101A同样地操作,获得了作为目标物质的牙套。

[0443] [比较例101A]

[0444] 使用作为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的片的Erkoflex(2mm厚,erkodent公司制),除此以外,与实施例101A同样地制作单层压制片,评价各物性。咖啡着色性高,研磨加工性也差。

[0445] [比较例102A]

[0446] 使用作为PMMA的片的Erkodul(2mm厚,erkodent公司制),除此以外,与实施例101A同样地制作单层压制片,评价各物性。在佩戴感的评价中,佩戴时的不舒适感显著,佩戴中对齿列面的疼痛感显著。进一步,吸水性和咖啡着色性高。

[0447] [表1]

[0448]

		实施例1A	实施例2A	实施例3A	实施例4A
构成部位(X)	内层(T1)	TAFMER DF-810	NOTIO SN-0285	VISTAMAXX 6102	TAFMER DF-810
	外层(T2)	聚丙烯	聚丙烯	聚丙烯	聚丙烯
T1层厚度		1mm	1mm	1mm	2mm
T2层厚度		1mm	1mm	1mm	2mm
弯曲弹性模量 α (MPa)		155	160	102	93
T1层的弯曲弹性模量 $\alpha 1$ (MPa)		35	47	8	35
T2层的弯曲弹性模量 $\alpha 2$ (Mpa)		1062	1062	1062	1062
吸水率 β (质量%)		0.02	0	0	0.6
咖啡着色性 $\gamma(\Delta E)$		0.29	0.1	0.97	0.18
研磨加工性		4	4	4	4
佩戴感		4	4	4	4

[0449] [表2]

[0450]

	实施例101A	实施例102A	实施例103A	实施例104A	比较例101A	比较例102A
构成部位(X)	聚丙烯	聚丙烯	10质量% Exfola+聚丙烯	10质量% Exfola+聚乙烯	乙烯- 乙酸乙烯酯 共聚物	PMMA
构成部位(X)的厚度	2mm	3mm	3mm	3mm	2mm	2mm
弯曲弹性模量E (MPa)	621	638	724	337	29	2050
吸水率B(质量%)	0.18	0.02	0.08	0.06	0.14	1.45
咖啡着色性r(ΔE)	0.25	0.3	0.27	0.31	9.1	2.17
研磨加工性	4	4	4	4	1	3
深藏感	2	2	2	2	2	1

[0451] 另外,以下实施例B1~B9所使用的各片是通过使用设定为190℃的(株)神藤金属工业所制液压式热压机,以10MPa的压力将各树脂颗粒压制成型来制造的。

[0452] 在2mm厚的片(200mm×200mm×2mm)的情况下,通过进行预热5分钟~7分钟左右,以10MPa加压1分钟~2分钟之后,使用设定为20℃的另一(株)神藤金属工业所制液压式热压机,以10MPa压缩,冷却5分钟左右来制作。作为热板,使用了5mm厚的黄铜板。

[0453] [实施例1B]

[0454] 作为丙烯酸系弹性体(丙烯酸系热塑性弹性体)的树脂颗粒,使用作为由硬嵌段和软嵌段形成的嵌段共聚物的(株)可乐丽制“KURARITY(注册商标)LB550”,制作出2mm厚的丙烯酸系弹性体片。

[0455] 硬嵌段为来源于甲基丙烯酸甲酯的结构单元,玻璃化转变温度(T_g)为80℃~120℃。软嵌段为来源于丙烯酸丁酯的结构单元,玻璃化转变温度(T_g)为-40℃~-50℃。

[0456] 与上述实施例1A同样地操作,制作出牙套(层(A))。

[0457] 接下来,将Dentaurum公司制的“Orthocryl”(PMMA的前体)的粉末(聚甲基丙烯酸甲酯和催化剂)与液体(甲基丙烯酸甲酯)以体积比2.5:1进行混炼,将所得的混炼物堆积于牙套(层(A))的、佩戴时与齿列侧相反一侧的面上。

[0458] 接下来,将堆积有混炼物的牙套(层(A))放入至聚合用压力釜中,以压力0.22MPa,水温40℃,聚合时间20分钟的条件,将混炼物进行加压聚合,从而形成了由PMMA形成的层(B)。此时,层(B)的厚度成为1mm。由以上获得了叠层牙套(总厚3mm)。

[0459] [实施例2B]

[0460] 在层(A)上堆积混炼物之前,将层(A)的堆积混炼物的面进行了粗研磨,除此以外,与实施例1B同样地操作,获得了叠层牙套(总厚3mm)。粗研磨使用Dia-rub技术用硬质合金牙钻(Diaswiss制)来进行。

[0461] [实施例3B]

[0462] 首先,与实施例1B同样地操作,获得了由丙烯酸系弹性体形成的牙套(层(A))。接下来,使用形成有牙套(层(A))的下颌模型和上述成型机(Modelcapture Try),将erkodent制Erkocryl(PMMA片;1mm厚)在由于软化而下垂了1.5cm的阶段进行吸引成型,从而使其与层(A)热熔合。由以上获得了叠层牙套(总厚3mm)。

[0463] [实施例4B]

[0464] 将2mm厚的丙烯酸系弹性体片变更为下述聚酯系弹性体(聚酯系热塑性弹性体)片,除此以外,与实施例3B同样地操作,获得了叠层牙套(总厚3mm)。

[0465] 作为聚酯系弹性体的树脂颗粒,使用作为由硬嵌段和软嵌段形成的嵌段共聚物的(株)Bell Polyester Products制“PRIT30”来制作出2mm厚的聚酯系弹性体片。

[0466] 在PRIT30中,硬嵌段为来源于酯的结构单元,软嵌段为来源于酯多元醇的结构单元,硬嵌段的玻璃化转变温度(Tg)比软嵌段的玻璃化转变温度(Tg)高。

[0467] [实施例5B]

[0468] 首先,与实施例4B同样地操作,获得了由聚酯系弹性体形成的牙套(层(A))。

[0469] 接下来,使用形成有牙套(层(A))的下颌模型和上述成型机(Modelcapture Try),将erkodent制Erkodul(聚酯片,1mm厚)在由于软化而下垂了1.5cm的阶段进行吸引成型,从而使其与层(A)热熔合。由以上获得了叠层牙套(总厚3mm)。Erkodul为二醇改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)的片。

[0470] [实施例6B]

[0471] 首先,与实施例1B同样地操作,获得了由丙烯酸系弹性体形成的牙套(层(A))。

[0472] 接下来,使用形成有牙套(层(A))的下颌模型和上述成型机(Modelcapture Try),将erkodent制Erkodul(聚酯片,0.5mm厚)在由于软化而下垂了1.5cm的阶段进行吸引成型,从而使其与层(A)热熔合。由以上获得了叠层牙套(总厚2.5mm)。

[0473] [实施例7B~9B]

[0474] 变更聚酯片(Erkodul)的厚度,除此以外,与实施例6B同样地操作,获得了叠层牙套。

[0475] [比较例1B~3B]

[0476] 将丙烯酸系弹性体片变更为erkodent制Erkoflex(乙烯-乙酸乙烯酯共聚物片,2mm厚),除此以外,与实施例1B、2B和5B同样地操作,获得了叠层牙套(总厚3mm)。

[0477] [比较例4B]

[0478] 通过吸引成型使层(B)与层(A)热熔合之前,向层(A)的表面(要热熔合层(B)的面)涂布作为齿科用粘接剂的Super-Bond(Sun Medical制),除此以外,与比较例3B同样地操作,获得了叠层牙套(总厚3mm)。

[0479] [比较例5B]

[0480] 使用实施例1B所用的下颌模型和成型机(Modelcapture Try),将erkodent制Erkocryl(PMMA片;2mm厚)在由于软化而下垂了1.5cm的阶段进行吸引成型,从而获得了由PMMA形成的单层牙套(总厚2mm)。

[0481] [表3]

[0482]

	实施例1B	实施例2B	实施例3B	实施例4B	实施例5B	实施例6B	实施例7B	实施例8B	实施例9B
层(A)	丙烯酸系弹性体	丙烯酸系弹性体 (有粗研磨)	丙烯酸系弹性体	聚酯系弹性体	聚酯系弹性体	丙烯酸系弹性体	丙烯酸系弹性体	丙烯酸系弹性体	丙烯酸系弹性体
层(B)	PMMA (聚合)	PMMA (聚合)	PMMA (热融合)	PMMA (热融合)	聚酯 (热融合)	聚酯 (热融合)	聚酯 (热融合)	聚酯 (热融合)	聚酯 (热融合)
层(A) 厚度(mm)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
层(B) 厚度(mm)	1	1	1	1	1	0.5	1	2	3
总厚度(mm)	3	3	3	3	3	2.5	3	4	5
层(A)	弯曲弹性模量(α) (MPa)	177	177	177	148	148	177	177	177
	肖氏A硬度	75	75	75	85	85	75	75	75
	吸水率 (质量%)	0.59	0.59	0.59	0.38	0.38	0.59	0.59	0.59
层(B)	弯曲弹性模量(β) (MPa)	2275	2275	2578	2078	2625	2825	2875	2625
层(A)与层(B)的弯曲弹性模量之差 (MPa)	2098	2098	1901	1934	2481	2448	2448	2448	2448
层(A)与层(B)的粘接强度 (MPa)	>73(*)	>130(*)	>100(*)	>100(*)	>100(*)	>100(*)	>100(*)	>100(*)	>100(*)
触感感 (评分)	3	3	3	3	3	3	3	3	3

[0483] [表4]

[0484]

	比较例1B	比较例2B	比较例3B	比较例4B	比较例5B	
层(A)	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (有粗研磨)	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	PMMA	
层(B)	PMMA (聚合)	PMMA (聚合)	聚酯 (热融合)	聚酯 (粘接剂+热融合)		
层(A) 厚度(mm)	2	2	2	2	2	
层(B) 厚度(mm)	1	1	1	1		
总厚度(mm)	3	3	3	3	2	
层(A)	弯曲弹性模量(α) (MPa)	29	29	29	29	2078
	肖氏A硬度	86	86	86	86	>99
	吸水率 (质量%)	0.14	0.14	0.14	0.14	1.45
层(B)	弯曲弹性模量(β) (MPa)	2275	2275	2625	2625	2078
层(A)与层(B)的弯曲弹性模量之差($\beta-\alpha$) (MPa)	2246	2246	2596	2596	0	
层(A)与层(B)的粘接强度 (MPa)	<5	<5	<5	<5	—	
触感感 (评分)	1	1	1	1	2	

[0485] -表3和表4的说明-

[0486] • “层(A)与层(B)的粘接强度(MPa)”栏中的“(*)”记号表示断裂时发生了层(A)的材料损坏。

[0487] 如表3和表4所示,实施例1B~9B的叠层牙套的佩戴感优异(评分3)。此外,实施例1B~9B的叠层牙套具备弯曲弹性模量高的层(B),因此耐久性也优异。

[0488] 另一方面,在使用了乙烯-乙酸乙烯酯共聚物来作为层(A)的材料的比较例1B~4B的牙套中,基本上得不到层(A)与层(B)的粘接,难以作为叠层牙套进行佩戴(评分1)。

[0489] 此外,由PMMA形成的比较例5B的单层牙套在佩戴时有不舒适感,佩戴中对齿列面有疼痛感(评分2)。

[0490] [实施例1C]

[0491] 如以下那样操作,获得了烯烃系聚合物(A)。

[0492] 首先,在充分地氮气置换了的内容量500ml的玻璃制高压釜中装入甲苯250ml,使丙烯以150升/小时的量流通,在25℃保持20分钟。另一方面,在充分地进行了氮气置换的内容量30ml的带有分支的烧瓶中放入磁力搅拌子,在其中添加甲基铝氧烷的甲苯溶液(A1=1.53mol/l)5.00mmol,接着添加二苄基亚甲基(环戊二烯基)(3,6-二-叔丁基芴基)二氯化锆的甲苯溶液5.0 μ mol,搅拌20分钟。将该溶液添加至使丙烯流通了的加入有甲苯的玻璃制高压釜,开始聚合。将丙烯气体以150升/小时的量连续地供给,在常压下,在25℃进行45分钟聚合,然后添加少量的甲醇,停止聚合。将聚合物溶液添加至大幅过量的甲醇中,使聚合物析出,在80℃进行12小时减压干燥,结果获得了丙烯聚合物(作为烯烃系聚合物(A)的间规烯烃)2.38g。聚合活性为0.63kg-PP/mmol-Zr·hr,所得的丙烯聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 为1.9dl/g,熔点 $T_m=158^\circ\text{C}$ ($T_{m1}=152^\circ\text{C}$, $T_{m2}=158^\circ\text{C}$),五单元组分率(rrrr分率)为93.5%,熔化热(ΔH_c)为57J/g, $M_w/M_n=2.0$ 。MFR(ASTM D 1238,230℃,2.16kg荷重)为6.0g/10分钟。

[0493] 接下来,使用如上述那样操作而获得的丙烯聚合物,制作出2mm厚的烯烃系单层片。接下来,与上述实施例1A同样地操作,制作出烯烃系牙套。

[0494] [实施例2C]

[0495] 在与实施例1C同样地操作而获得的丙烯聚合物中将Exfola(注册商标,三井化学(株)制,烯烃系改性材)30质量%混炼之后,制作出2mm厚的烯烃系单层片。接下来,通过与实施例1C同样的操作,获得了作为目标物质的烯烃系牙套。

[0496] [比较例1C~3C]

[0497] 使用作为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的片的Erkoflex(erkodent公司制)、作为热塑性聚氨酯的片的Erko-lock Pro(erkodent公司制)、以及作为PMMA的片的Erkodul(erkodent公司制),除此以外,分别与实施例1C同样地制作2mm厚的单层片和牙套,评价各物性。

[0498] 比较例1C中,是咖啡着色性高,糖量也高的值。此外,片成型性虽然良好,但是研磨加工性差,操作性差。

[0499] 比较例2C中,肖氏A硬度、吸水率和咖啡着色性高。此外,片成型性差,不能进行牙套成型,研磨加工性也差,操作性差。

[0500] 比较例3C中,肖氏A硬度和弯曲弹性模量高,如果将制作的牙套放入口腔内,则感到疼痛感。进一步,吸水率和咖啡着色性高。片成型时带入气泡,片成型性不良,研磨加工性也差,操作差。

[0501] [表5]

[0502]

	实施例1C	实施例2C	比较例1C	比较例2C	比较例3C
片材料	烯烃	烯烃	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	热塑性聚氨酯	聚甲基丙烯酸甲酯
厚度	2mm	2mm	2mm	2mm	2mm
肖氏A硬度	84	84	80	86	>99
弯曲弹性模量 (Mpa)	47	76	29	31	2050
回弹弹性模量 (%)	6	16	15	15	32
吸水率 (质量%)	0.03	0.03	0.14	3	1.45
咖啡着色性 (ΔE)	0.29	0.45	9.1	47	2.17
糖量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	211	-	285	-	-
片成型性	3	3	3	1	2
研磨加工性	5	5	3	1	2

[0503] 2016年3月8日所申请的日本专利申请2016-044866、2016年4月15日所申请的日本专利申请2016-081807、2016年5月25日所申请的日本专利申请2016-104694和2016年7月1日所申请的日本专利申请2016-131886的公开内容的整体通过参照而纳入本说明书中。

[0504] 本说明书所记载的全部文献、专利申请以及技术标准通过参照而纳入本说明书中,各文献、专利申请以及技术标准通过参照而被纳入的情况与具体且分别被记载时为相同程度。

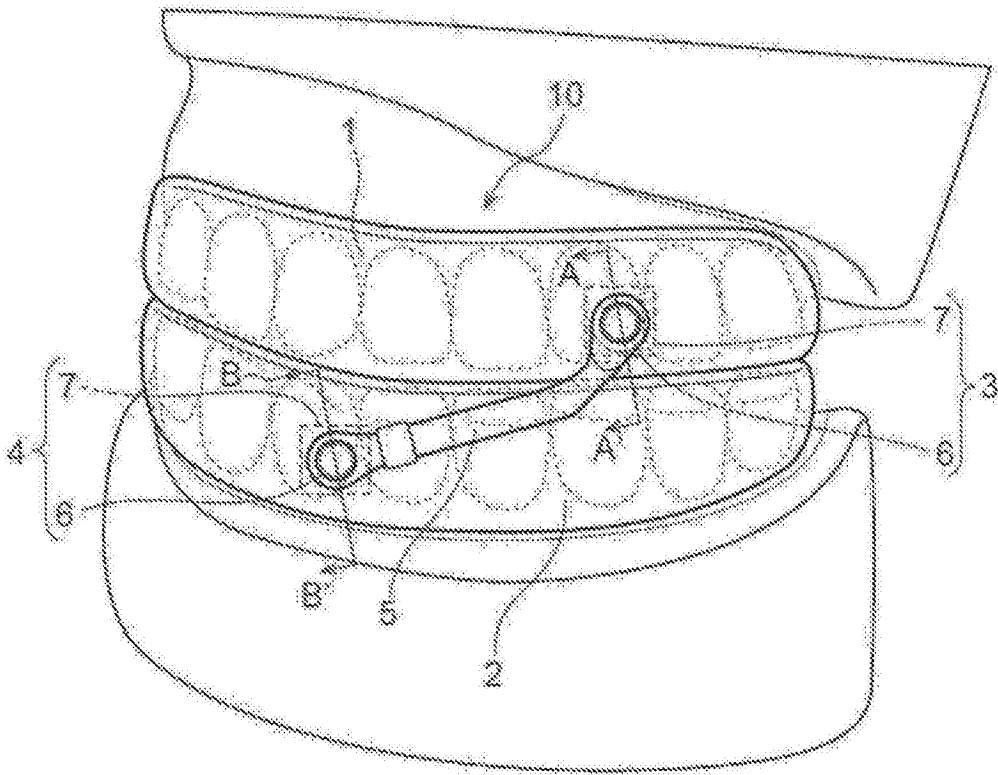


图1

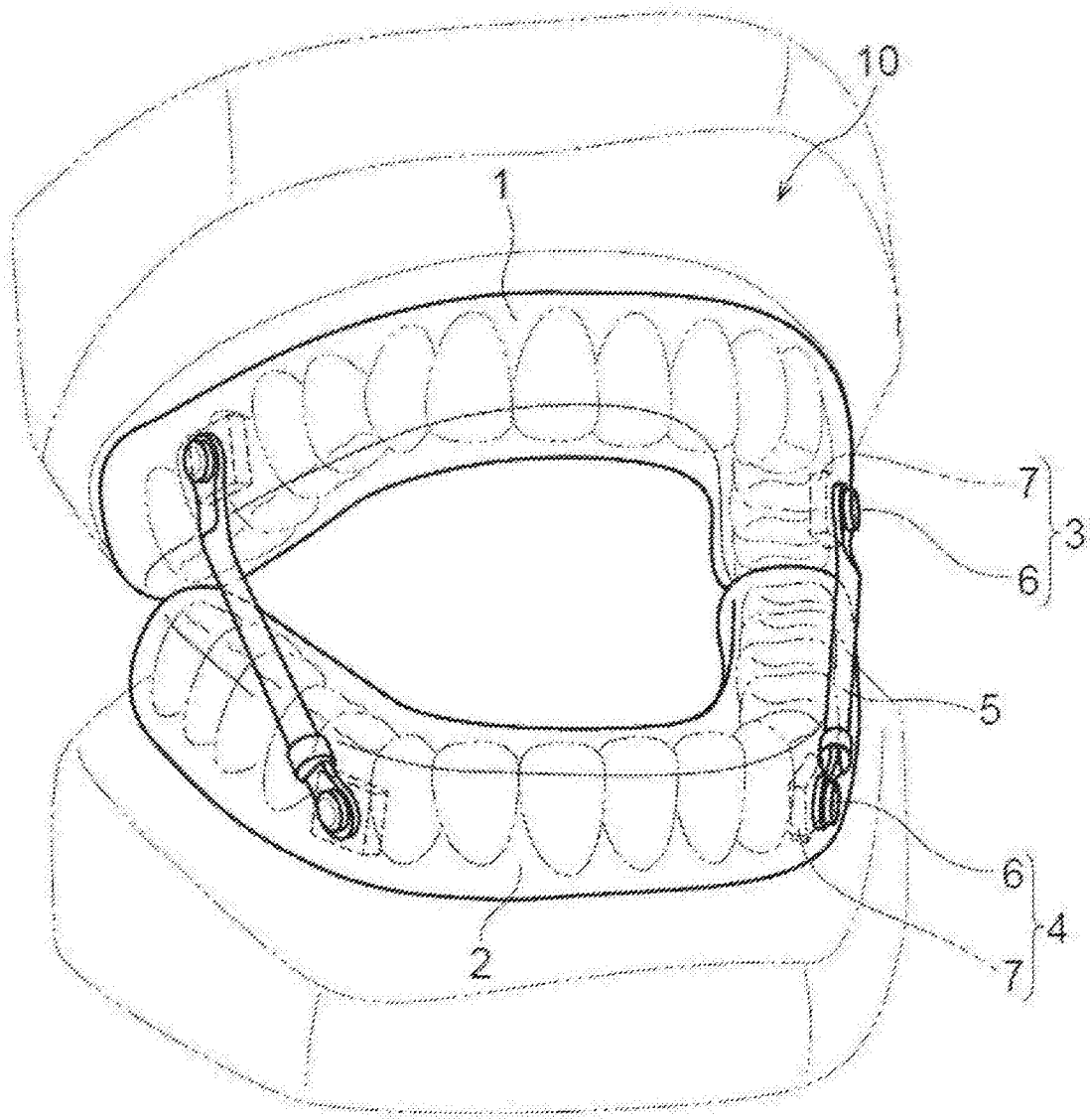


图2

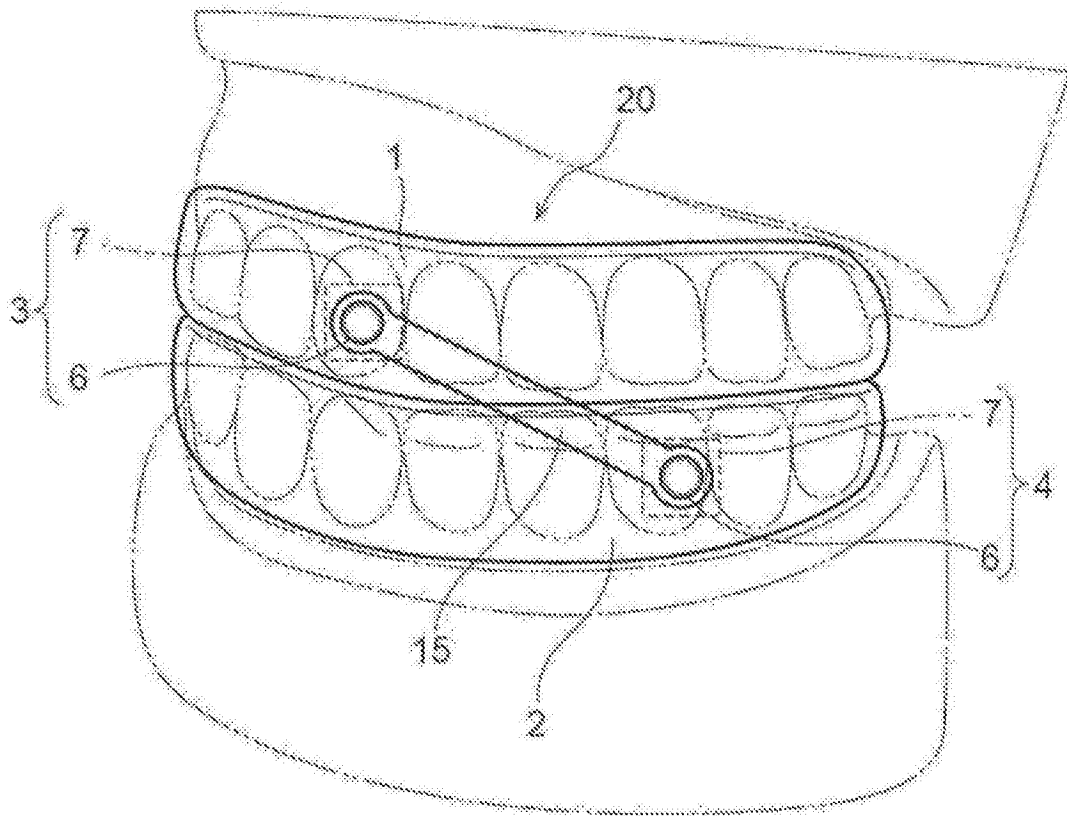


图3

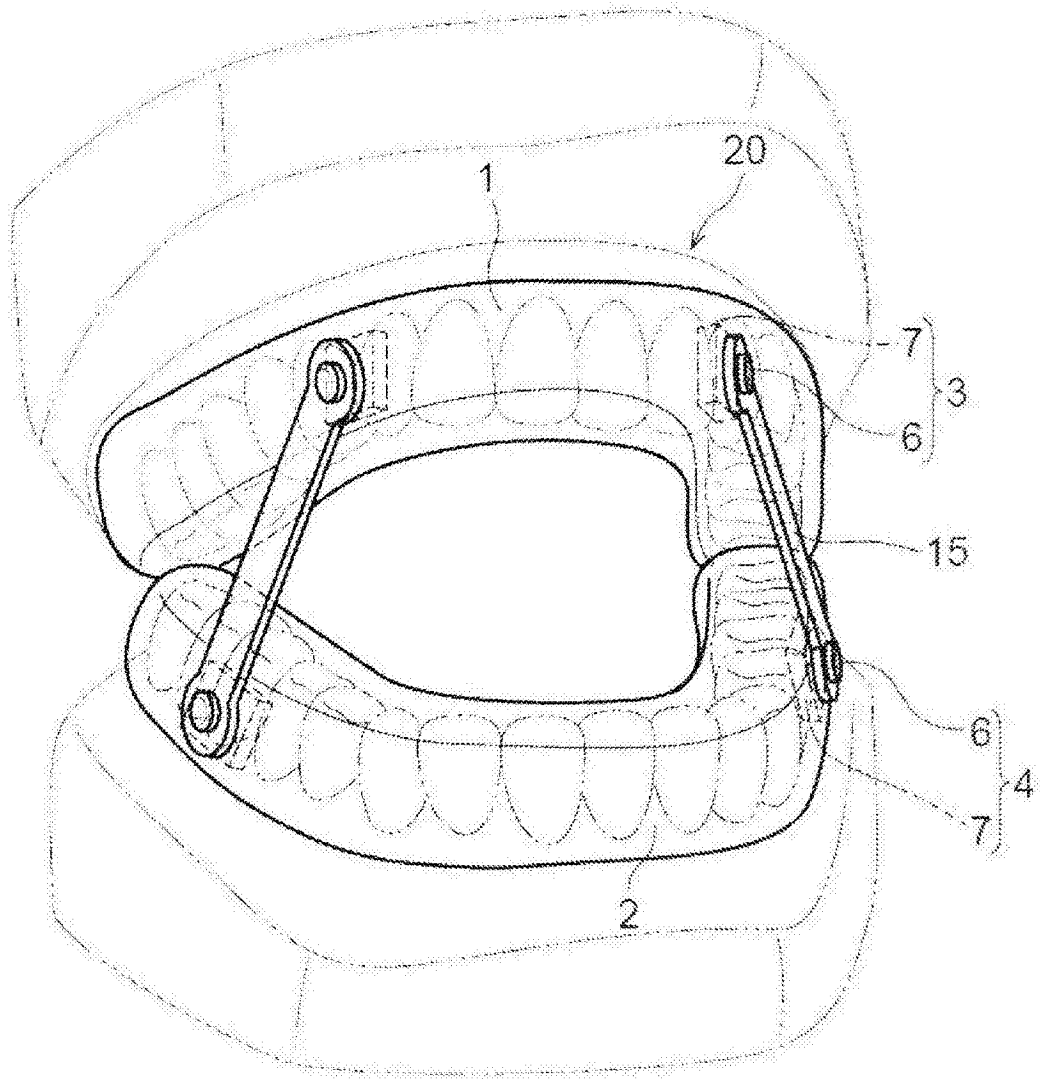


图4

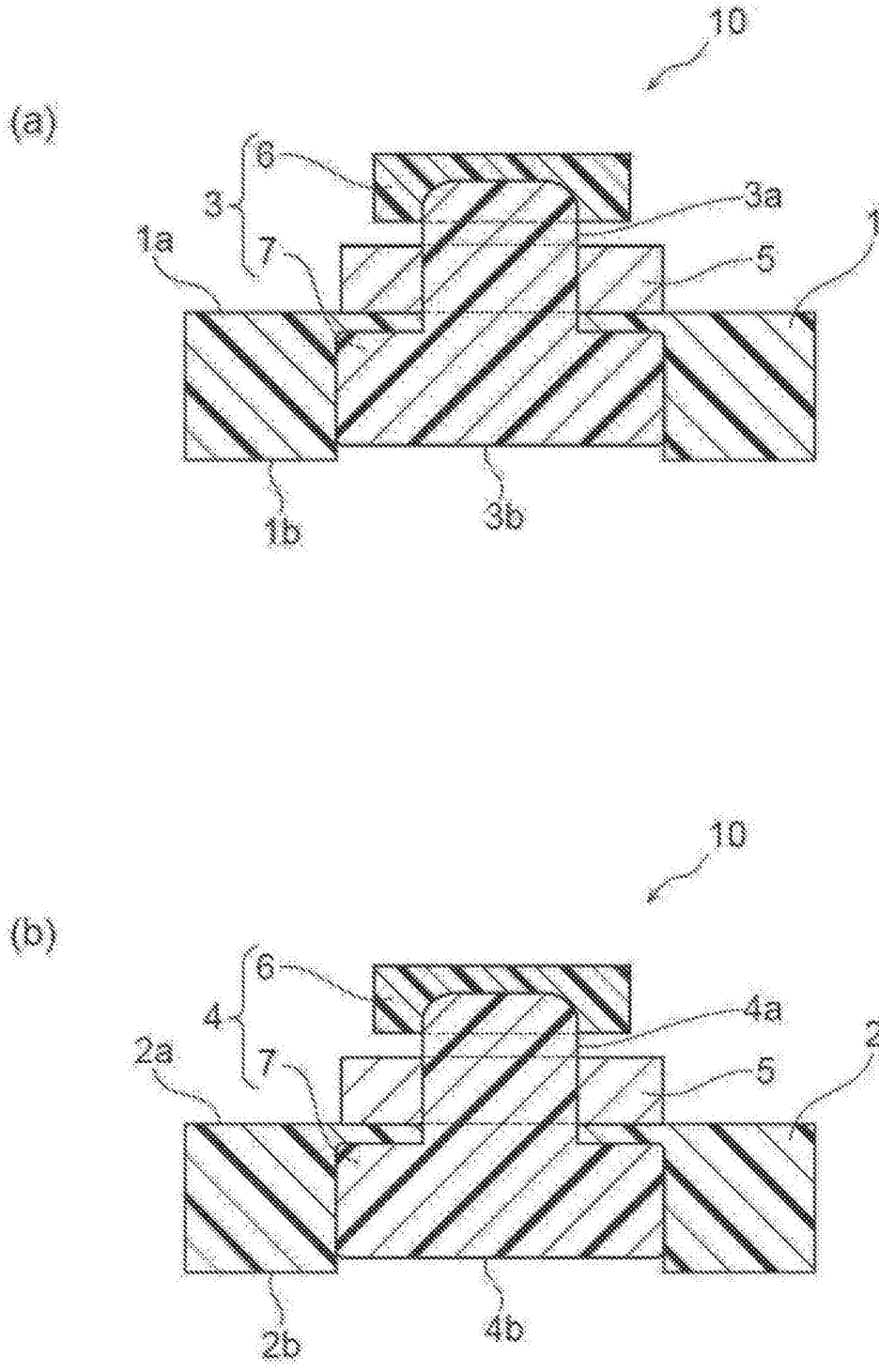


图5

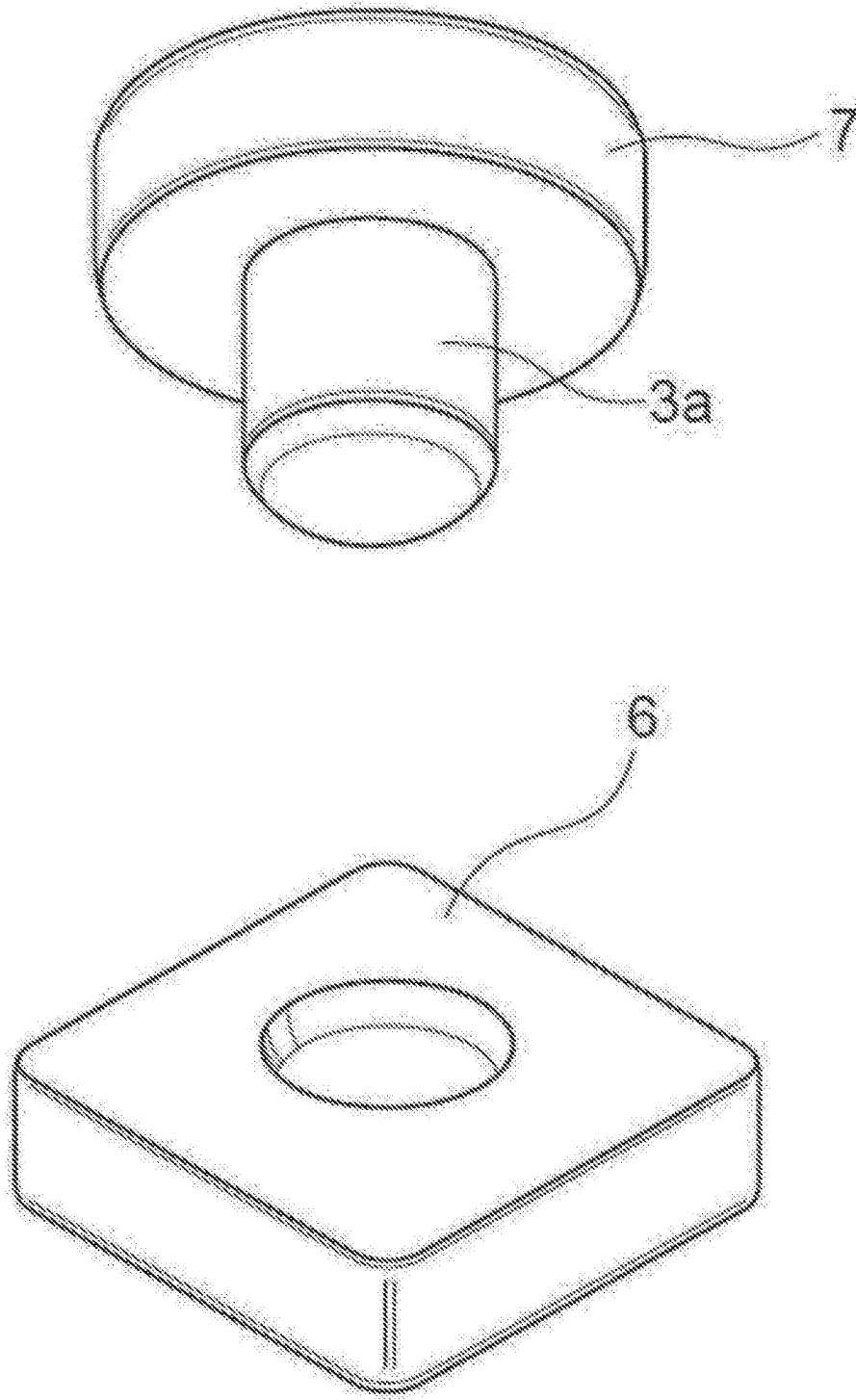


图6

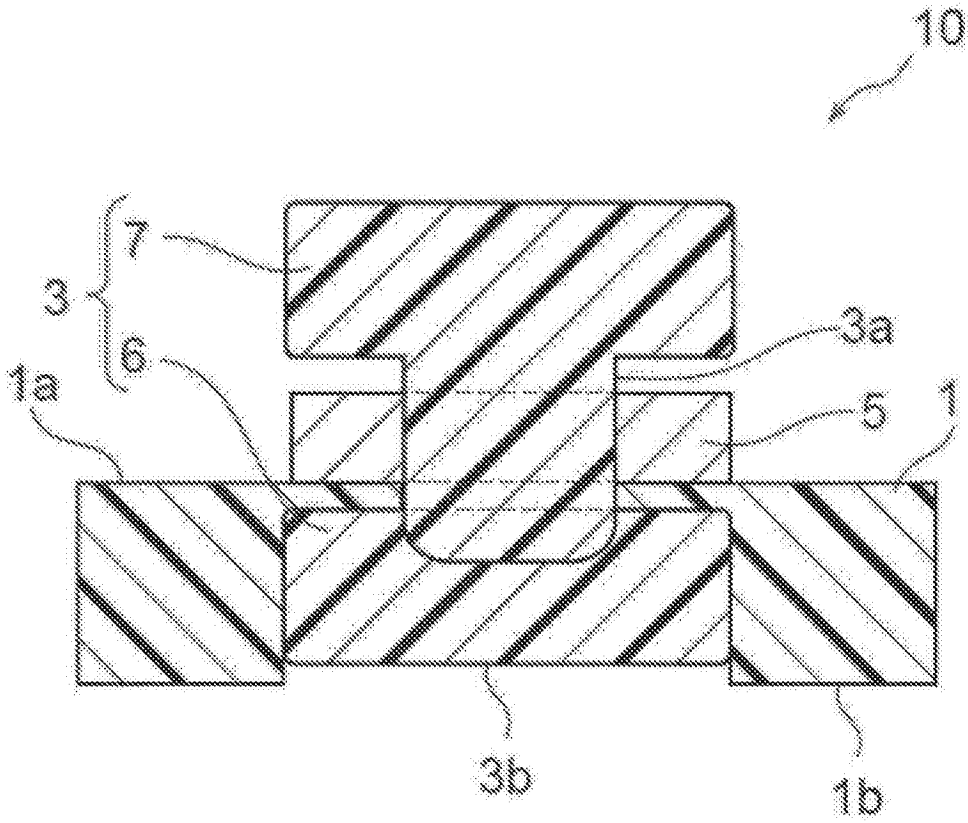


图7

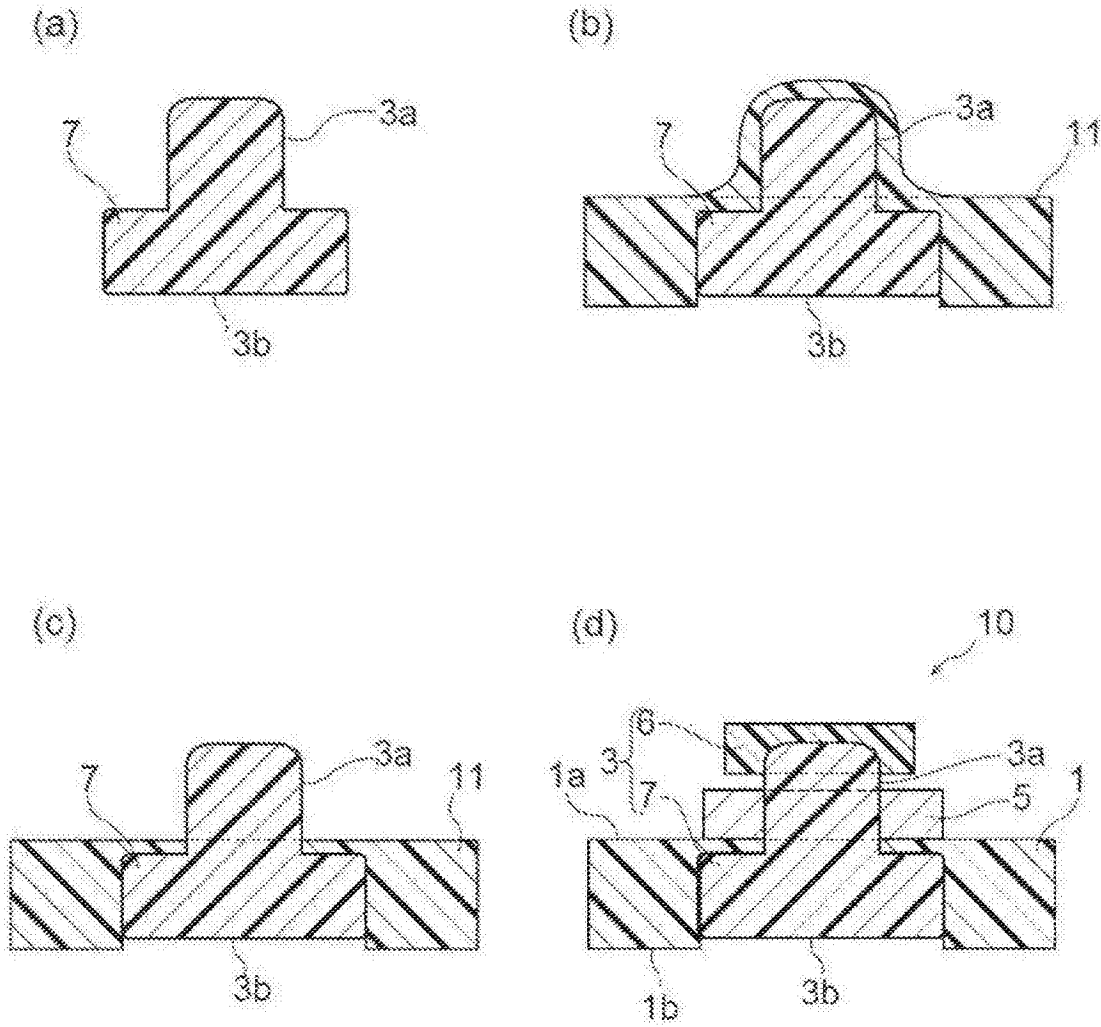


图8

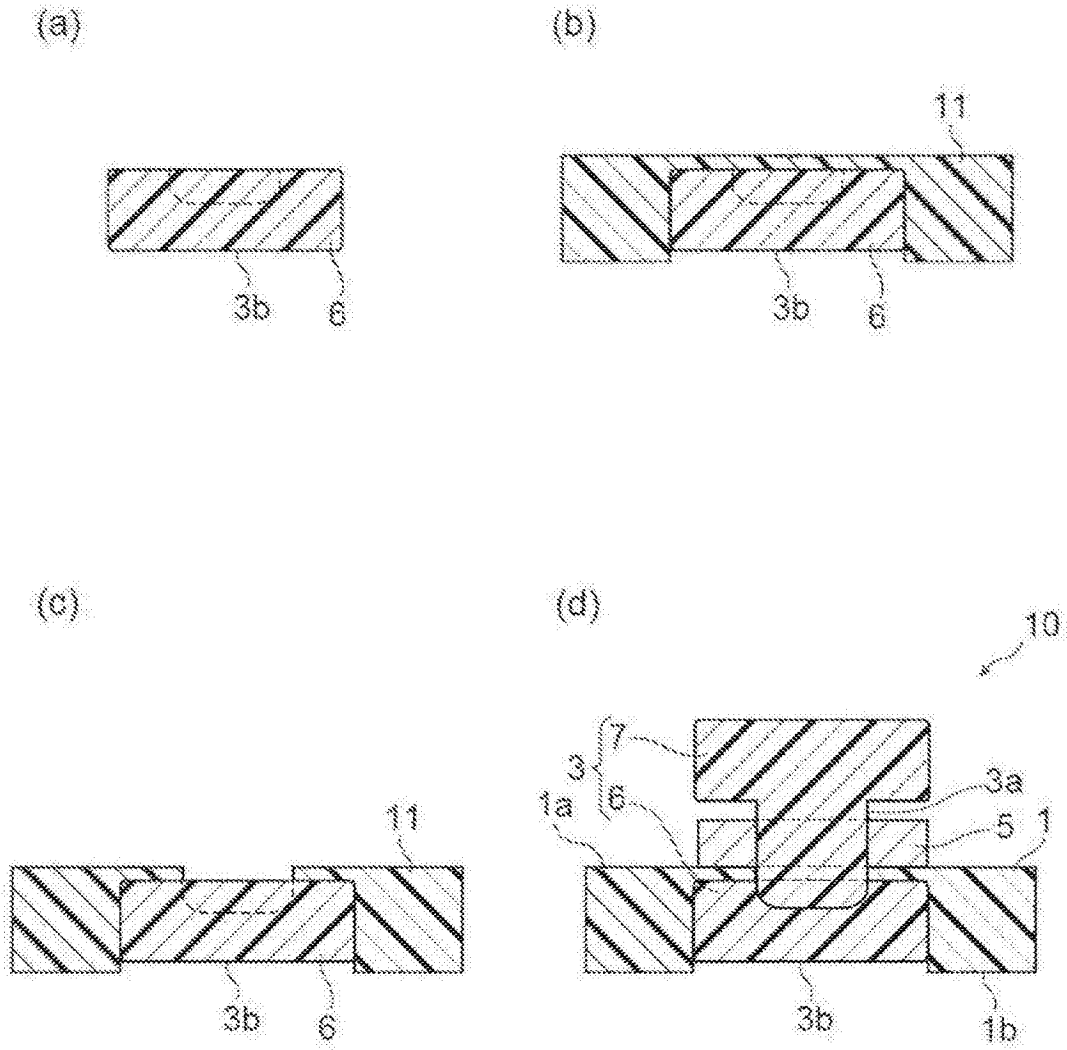


图9

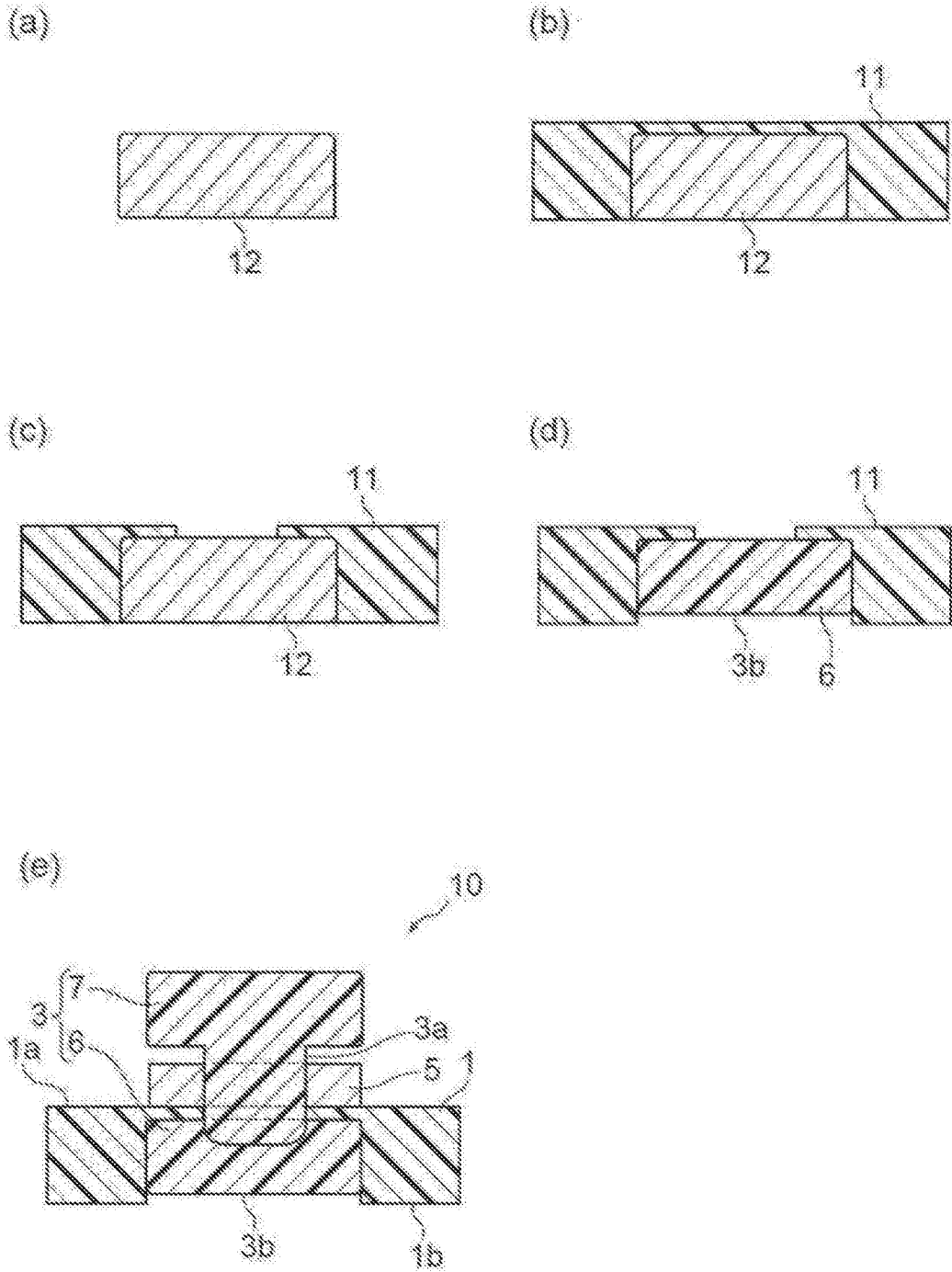


图10

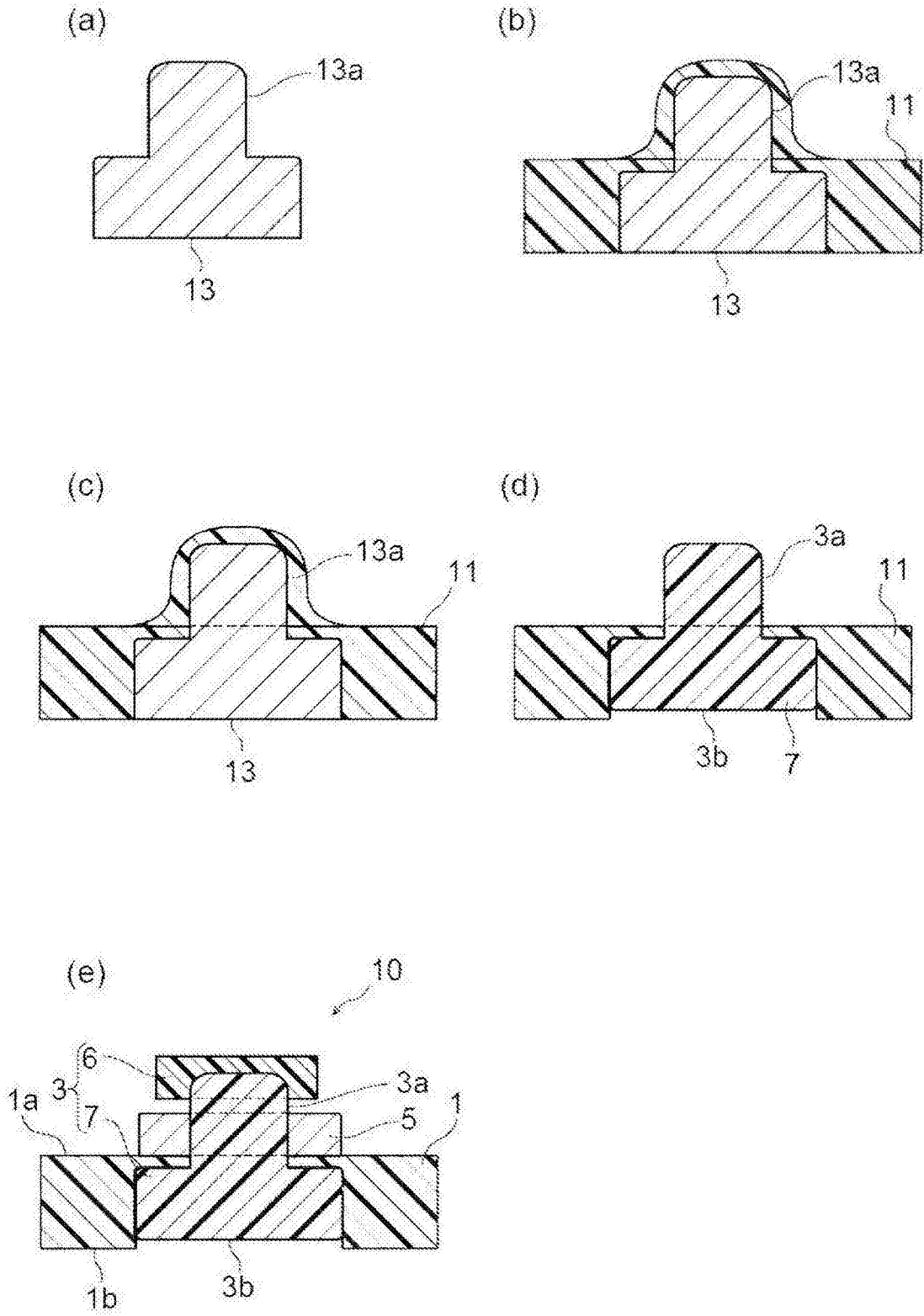


图11

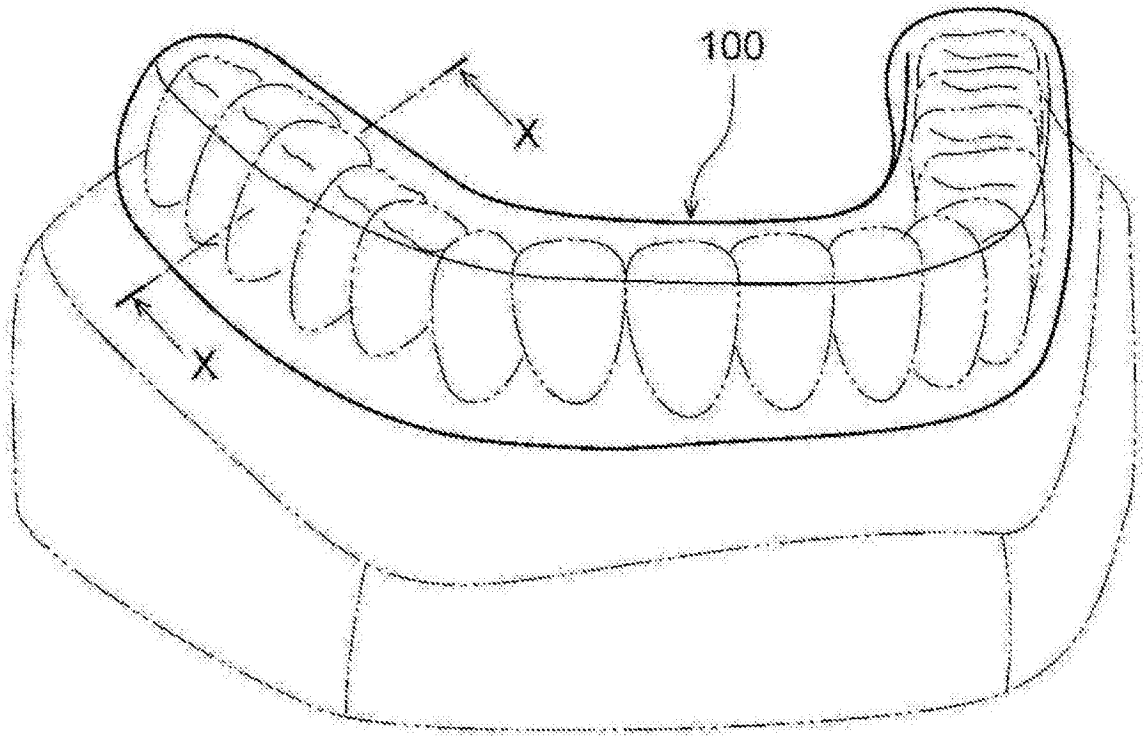


图12

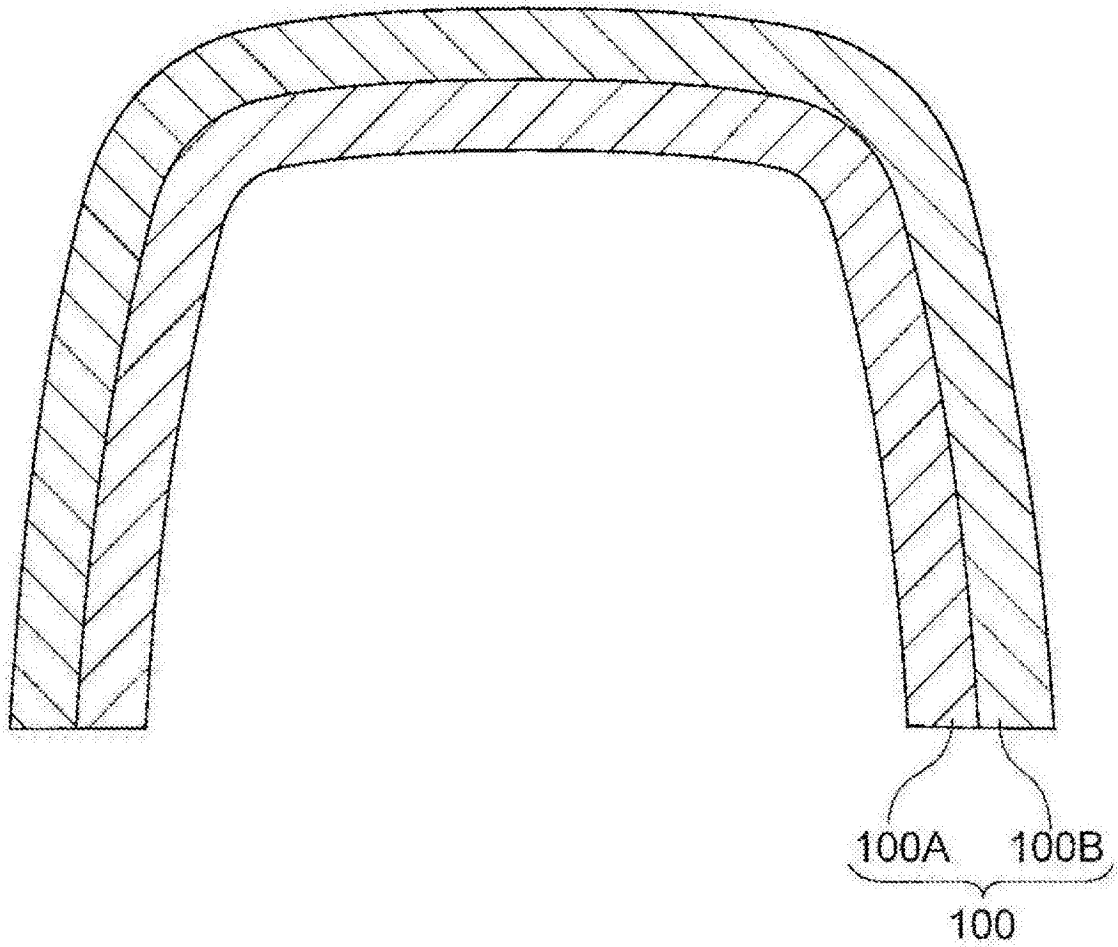


图13