



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111698962 A

(43) 申请公布日 2020. 09. 22

(21) 申请号 201880076647.9

(22) 申请日 2018.09.27

(30) 优先权数据

62/564,064 2017.09.27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.05.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/053235 2018.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/067794 EN 2019.04.04

(71) 申请人 阿查珐姆公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 安德鲁·马茨 马丁·马茨

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

代理人 董世豪 张淑珍

(51) Int.Cl.

A61C 7/00 (2006.01)

A61C 7/08 (2006.01)

A61C 13/00 (2006.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 80/00 (2015.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

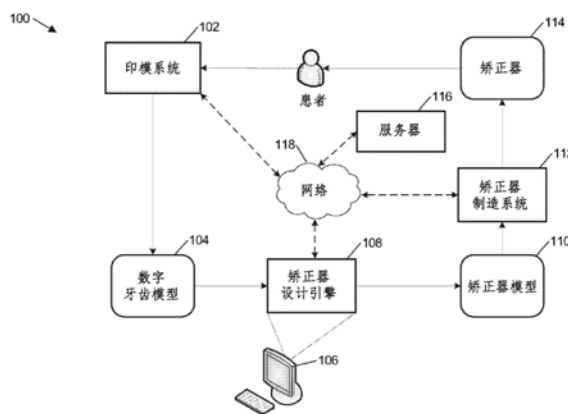
权利要求书2页 说明书33页 附图18页

(54) 发明名称

牙科矫正器的制造

(57) 摘要

由烯烃聚合物制成的牙科矫正器通过快速原型法直接形成,而无需中间物理模具的使用。聚合物前体溶液包含一种或多种含烯烃的单体和/或低聚体、烯烃聚合催化剂以及用于限制UV光穿透聚合物前体溶液的UV吸收剂。响应于UV光来调控所述聚合物前体溶液的一个或多个反应,并且所述聚合物前体溶液可进一步包含被配置成调控所述反应的抑制剂(淬灭剂)。可使用UV固化的立体光刻或3D打印方法对聚合物前体溶液进行沉积,以形成表现出改善的断裂伸长特征和合适的应力耐性的矫正器。



1. 一种正畸矫正器,所述正畸矫正器包含烯烃聚合物,所述正畸矫正器通过快速原型法形成而无需中间物理模板的使用,

所述烯烃聚合物由聚合物前体溶液形成,所述聚合物前体溶液包含单体或低聚体、催化剂、淬灭剂和UV吸收剂;

所述淬灭剂被配置成调控所述聚合物前体溶液的一个或多个反应;以及

所述正畸矫正器由响应于UV光来调控的所述聚合物前体溶液的一个或多个反应产生。

2. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述烯烃聚合物包含烯烃歧化的反应产物。

3. 如权利要求2所述的正畸矫正器,其中,所述烯烃聚合物包含开环歧化聚合(ROMP)的反应产物。

4. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述催化剂为Grubbs型歧化催化剂。

5. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述UV吸收剂为光学增白剂。

6. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述单体或低聚体包含环状烯烃。

7. 如权利要求6所述的正畸矫正器,其中,所述单体或低聚体包含取代或未取代的环辛烯、取代或未取代的降冰片烯、取代或未取代的环丁烯、取代或未取代的环戊烯、取代或未取代的环戊二烯、或者取代或未取代的环辛二烯。

8. 如权利要求7所述的正畸矫正器,其中,所述单体或低聚体包含1,5-环辛二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯或它们的混合物。

9. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述烯烃聚合物包含烷烃取代基。

10. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述烯烃聚合物包含被配置成参与交联反应的一种或多种取代基。

11. 如权利要求10所述的正畸矫正器,其中,所述聚合物前体溶液进一步包含交联分子,所述交联分子包含能够与所述烯烃聚合物的一个或多个取代基反应的两个以上的官能团。

12. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述聚合物前体溶液进一步包含塑化剂以增加所述烯烃聚合物的柔性。

13. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述烯烃聚合物具有约6%-200%的断裂伸长以及至少约5,000psi的应力耐性。

14. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述正畸矫正器包括凸起部和沟槽装置。

15. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述正畸矫正器包括牙齿夹紧装置以及比所述牙齿夹紧装置的刚性小的柔性装置。

16. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述正畸矫正器包括相邻的牙齿夹紧装置之间的柔性弯曲互连元件。

17. 如权利要求1所述的正畸矫正器,其中,所述烯烃聚合物包含两种以上的烯烃聚合物,所述两种以上的烯烃聚合物中的每种具有与所述两种以上的烯烃聚合物中的其它烯烃聚合物不同的组成和机械性能,并且所述两种以上的烯烃聚合物被层叠以形成正畸矫正器。

18. 一种制造正畸矫正器的方法,所述方法包括:

向快速原型机提供聚合物前体溶液,所述聚合物前体溶液包含单体或低聚体、催化剂和UV吸收剂;响应于UV光来调控所述聚合物前体溶液的一个或多个反应;以及

根据矫正器模型制造所述正畸矫正器。

19. 如权利要求18所述的方法,其中,将所述聚合物前体溶液配置成通过开环歧化聚合(ROMP)形成聚合物。

20. 如权利要求19所述的方法,其中,所述单体或低聚体包含1,5-环辛二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯或它们的混合物。

牙科矫正器的制造

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年9月27日提交的名称为“FABRICATION OF DENTAL APPLIANCES”的美国临时申请No.62/564,064的优先权和权益,通过引用将其全部内容并入本文。本申请还涉及2016年9月8日提交的名称为“TOOTH-POSITIONING APPLIANCE, SYSTEMS AND METHODS OF PRODUCING AND USING THE SAME”的美国专利申请系列No.15/260,026,通过引用将其全部内容并入本文。

背景技术

[0003] 治疗性牙科矫正器可用于多种牙齿病症的治疗。治疗性牙科矫正器的非限制性实施例包括正畸矫正器(例如正畸矫治器和正畸保持器)以及夹板(例如外科夹板和咬合夹板)。患者因多种原因使用治疗性牙科矫正器,所述原因包括改善和/或恢复功能、在美学上改善患者的牙列、减少牙齿上的磨损以及治疗关节疼痛和其它医学病症。

[0004] 例如,正畸矫治器是用于在正畸治疗期间对牙齿进行重新定位的一种或一类牙科矫正器。应当注意,术语“矫治器”、“定位器”和“牙齿定位矫正器”大致与正畸学领域中使用的同义。这种类型的正畸治疗通常使用用于上牙齿和下牙齿的单独的牙齿定位矫正器。牙齿定位矫正器契合牙齿,覆盖一些或全部牙齿的面侧表面和舌侧表面中的至少一些,并且通常覆盖牙齿的咬合表面(或咀嚼表面)中的至少一些。

发明内容

[0005] 根据本公开的实施方式,正畸矫正器包含烯烃聚合物,所述正畸矫正器通过快速原型形成而无需中间物理模板的使用。烯烃聚合物可由聚合物前体溶液形成,所述聚合物前体溶液包含单体或低聚体、催化剂、淬灭剂和UV吸收剂。所述淬灭剂可被配置成调控所述聚合物前体溶液的一个或多个反应,并且所述正畸矫正器由响应于UV光来调控的所述聚合物前体溶液的一个或多个反应产生。

[0006] 在一些实施方式中,所述烯烃聚合物可包含烯烃歧化的反应产物或所述烯烃聚合物可为烯烃歧化的反应产物。在一些实施方式中,所述烯烃聚合物可包含开环歧化聚合(ROMP)的反应产物或所述烯烃聚合物可为开环歧化聚合的反应产物。

[0007] 在一些实施方式中,所述催化剂可为Grubbs型歧化催化剂。

[0008] 在一些实施方式中,所述UV吸收剂可为光学增白剂。

[0009] 在一些实施方式中,所述单体或低聚体可包含环状烯烃。在一些实施方式中,所述单体或低聚体可为取代或未取代的环辛烯、取代或未取代的降冰片烯、取代或未取代的环丁烯、取代或未取代的环戊烯、取代或未取代的环戊二烯、或取代或未取代的环辛二烯;或可包含取代或未取代的环辛烯、取代或未取代的降冰片烯、取代或未取代的环丁烯、取代或未取代的环戊烯、取代或未取代的环戊二烯、或者取代或未取代的环辛二烯。在一些实施方式中,单体或低聚体可包含1,5-环辛二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯或其混合物。

[0010] 在一些实施方式中,所述烯烃聚合物可包含烷烃取代基。在一些实施方式中,所述

烯烃聚合物可包含被配置成参与交联反应的一种或多种取代基。

[0011] 在一些实施方式中,所述聚合物前体溶液可进一步包含一种或多种交联分子,所述交联分子包含能够与所述烯烃聚合物的一个或多个取代基反应的两个以上的官能团。

[0012] 在一些实施方式中,所述聚合物前体溶液可进一步包含塑化剂以增加所述烯烃聚合物的柔性。

[0013] 在一些实施方式中,所述烯烃聚合物可具有约6%-200%的断裂伸长以及至少约5,000psi的应力耐性(stress resistance)。

[0014] 在一些实施方式中,所述正畸矫正器可包括凸起部(tab)和沟槽装置。在一些实施方式中,所述正畸矫正器可包括牙齿夹紧(clasping)装置以及比所述牙齿夹紧装置的刚性小的柔性装置。在一些实施方式中,所述正畸矫正器可包括相邻的牙齿夹紧装置之间的柔性弯曲互连元件。

[0015] 在一些实施方式中,所述烯烃聚合物可包含两种以上的烯烃聚合物,所述两种以上的烯烃聚合物中的每种可具有与所述两种以上的烯烃聚合物中的其它烯烃聚合物不同的组成和/或机械性能。所述两种以上的烯烃聚合物可被层叠以形成正畸矫正器。

[0016] 根据本公开的实施方式,制造正畸矫正器的方法包括向快速原型机提供聚合物前体溶液。所述聚合物前体溶液可包含单体或低聚体、催化剂和UV吸收剂,并且可响应于UV光来调控所述聚合物前体溶液的一个或多个反应。所述方法还包括根据矫正器模型,使用快速原型机由聚合物前体溶液制造正畸矫正器。

[0017] 在一些实施方式中,可将所述聚合物前体溶液配置成通过开环歧化聚合(ROMP)形成聚合物。

[0018] 在一些实施方式中,所述单体或低聚体可包括1,5-环辛二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯或它们的混合物。

附图说明

[0019] 当结合附图考虑时,通过参考以下的详细描述将更好地理解本发明的这些特征和优势以及其它特征和优势。

[0020] 图1为说明用于制造牙科矫正器的系统的实例的示意性框图。

[0021] 图2为说明通过图1的系统的实施方式实施的设计矫正器的示例方法的流程图。

[0022] 图3为图1的矫正器设计引擎的示例性实施方式的示意图。

[0023] 图4为通过图1的矫正器设计引擎的实施方式实施的分割数字牙齿模型的方法的示意图。

[0024] 图5为通过图1的系统的一些实施方式实施的生成治疗计划的方法的示意图。

[0025] 图6为通过图1的系统的一些实施方式实施的生成矫正器模型的方法的示意图。

[0026] 图7为图1的矫正器制造系统的示例性实施方式的示意图。

[0027] 图8为通过图7的矫正器制造系统的实施方式实施的控制矫正器模型的制造的方法的示意图。

[0028] 图9为图7的快速制造(快速原型)机的示例性实施方式的示意性截面图。

[0029] 图10示出了通过图3的用户界面引擎的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕。

- [0030] 图11示出了通过图3的用户界面引擎的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕。
- [0031] 图12示出了通过图3的用户界面引擎的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕。
- [0032] 图13A示出了通过图3的用户界面引擎的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕。
- [0033] 图13B示出了通过图3的用户界面引擎的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕。
- [0034] 图14为可通过图1的系统的实施方式制造的牙科矫正器的示意性实例。
- [0035] 图15为可通过图1的系统的实施方式制造的牙科矫正器的示意性实例。
- [0036] 图16为可通过图1的系统的实施方式制造的牙科矫正器的示意性实例。
- [0037] 图17A为可通过图1的系统的实施方式制造的牙科矫正器部件的示意性实例。
- [0038] 图17B为可通过图1的系统的实施方式制造的牙科矫正器部件的示意性实例。
- [0039] 图18示出了可用于实施本文描述的技术的计算机设备的实例。

具体实施方式

[0040] 将参考附图详细描述多种实施方式,其中,在数个视图内相似的参考数字表示相似的部分和组件,并且可不提供重复的描述。提到多种实施方式并不限制所附权利要求的范围。此外,在本说明书中阐述的任何实例不旨在限制,而仅阐述所附权利要求的多种可能的实施方式中的一些实施方式。

[0041] 本公开涉及可用于向患者提供治疗的牙科矫正器的制造。此类牙科矫正器的非限制性实例包括假牙、牙冠、部分牙冠、固定桥、种植体、暂时性牙桥和牙冠、咬合夹板、睡眠呼吸暂停矫正器(例如用于预防、减少或缓解睡眠呼吸暂停的矫正器)、腭扩张器和保持器(包括例如Essix和Hawley型保持器)。特别地,本公开的实施方式涉及正畸矫正器(例如正畸矫治器或定位器)的制造。例如,本文公开的实施方式可用于生成一系列可移除的正畸矫治器以随时间将患者的牙齿重新定位。实施方式还可用于在医学专业人员的办公室内完全或部分地制造矫正器。有利地,使用本公开的实施方式,医学专业人员能够更快地将矫正器提供至患者,并且能够对矫正器的设计进行更多的控制。尽管本文中详尽地描述了与正畸矫正器的制造相关的实施方式,具有本领域普通技术的人员能够使本文所述的实施方式适应于多种相关的牙科矫正器(例如本文所述的牙科矫正器以及本领域普通技术人员将容易理解的其它牙科矫正器)。

[0042] 传统上,正畸定位器通常由成套的石膏模型制成,该石膏模型源自患者牙齿的三维阴模牙印模。然后,通过使用小的珠宝锯或旋转切割盘将石膏牙齿切割开,随后以更好、更直、期望的排列重新定位石膏牙齿,然后用牙蜡将牙齿保持在新的排列中,对石膏牙科模型进行修改。

[0043] 重新定位的牙齿模型为制造正畸定位器提供基础。制造定位器的材料的弹性提供将牙齿从其原始位置移向新的经校直(经修改的)位置的能量和支撑。通常制作一系列正畸定位器以使牙齿以增量步骤移动。然而,当每步的牙齿排列都必须使用石膏和蜡手工制作和调整时,制作一系列的矫正器可能是困难并且耗时的。

[0044] 可使用数字技术来克服与制造一系列的增量地移动牙齿的矫治器有关的至少一些困难。例如,可使用计算机辅助设计(CAD)/计算机辅助制造(CAM)软件来生产牙科模型,籍此可制造渐进的一系列的矫正器。可从患者牙列的3D图像生成牙科模型。然后可物理地或虚拟地对这些牙科模型进行重新定位,并用于形成矫治器。例如,重新定位的牙科模型可用于制造使用真空、压力和热的组合在其基础上形成矫治器的牙科模型。这一形成过程在正畸实验室团体中被非正式地称为“吸下”过程。

[0045] 在用于生产一系列的牙齿矫治器的一个过程中,技术人员首先扫描患者的上模型组和下模型组,以获得患者牙科解剖的可CAD操纵的虚拟模型。模型组通常由腭、牙龈和牙齿的一个上石膏模型和一个下石膏模型组成。一旦获得了原始的咬合不正的虚拟模型,然后技术人员将在治疗学上对虚拟咬合不正进行操纵。这可能涉及根据全面且连续的程序对牙齿进行广泛的重新定位,最终达到该患者的完结的(finished)或理想的咬合。在虚拟模型中的完结的咬合对应于在成功的常规正畸治疗结束时将产生的患者的上下咬合的完全的重新定位。在完成上述步骤之后,技术人员拥有在虚拟CAD环境中可获得的患者牙齿的两个版本。一个版本表示原始的咬合不正,而另一个版本表示理想的咬合。例如,技术人员具有对应于治疗的开始和结束状态的虚拟模型组。

[0046] 该过程中的另一步骤涉及创建增量的渐进的一系列成形模型。这些成形模型中的每个表示在如上所述的开始状态和结束状态之间循着患者的建议的治疗顺序的特定的增量步骤处的患者的未来咬合的快照。为完成这一点,技术人员创建虚拟的第一过渡模型。该虚拟的第一过渡模型表示从它们的原始预处理位置精细地移动到处于它们的预期完结的位置的方向上的虚拟第一过渡位置的一些或所有牙齿。可类似地创建其它的虚拟过渡模型。以此方式,技术人员创建一系列的渐进模型,其中每个模型都比前一个模型偏置得稍远,并且每个模型都将牙齿移动得稍微靠近它们的完结的目标位置。最终成形模型从一系列过渡位置获取牙齿并将它们移动到其最终的期望位置。

[0047] 当技术人员创建该一系列的虚拟的中间成形模型并且创建最终的成形模型时,表示该系列中的每个模型的数字代码针对用于操作快速原型机。使用快速原型机,可使用任何合适的工艺(例如计算机数控(CNC)加工、立体光刻或3D打印)来生产一系列的物理的(例如非虚拟的)成形模型。生产步骤引起一系列虚拟中间模型和最终模型中的每个的坚硬的物理副本的生产。术语“快速原型机”和“快速制造机”能够以其领域公认的意义在本文中互换使用,以指能够使用例如本文所述的工艺快速生产比例模型或零件的机器或制造设备。

[0048] 该工艺中的另一步骤是将一系列物理成形模型中的每个依次安装在热成形机(也称为吸下机)中,其中使用压力、热和/或真空的组合来由恒定厚度的塑料片材形成实际的一系列渐进矫治器(正畸定位器)。一旦形成并修整一系列渐进矫治器,它们就被顺序地标记、包装并运送到主治正畸医师。然后,正畸医师为患者安排预约,在该时间向患者给予矫治器和使用它们的说明书。指示患者佩戴第一组矫治器持续一段时间,通常为两周。之后,丢弃第一组,患者过渡到该系列的下一组等等。

[0049] 可对矫治器进行配置以促使患者的牙齿根据由技术人员在虚拟模型组中创建的位置偏差而移动。通过矫治器的聚合物材料的弹性,将牙齿渐进地偏置并促使牙齿在期望的方向上朝向它们的预定的完结的位置移动。理想地,通过矫治器传递柔和但连续的力,引

起涉及支撑牙齿根部的骨头的创建和/或重塑的某些生理过程发生。最终的结果应该是牙齿根部穿过下面的骨头朝向期望的位置和方向而缓慢地、渐进地正畸移动。

[0050] 许多常规的可移除的矫治器(例如通过上述的“吸下”工艺生产的矫治器)受到它们的设计和当前利用的透明热塑性材料的机械性能的限制。透明的聚合物材料使矫治器几乎看不见,这是相对于固定的不锈钢结构件(hardware)和金属牙套的巨大优势。另一方面,用于形成矫治器的常规聚合物材料在所有方向上都具有非常有限的折曲的能力。当在治疗开始时排齐排列不太好的牙齿时,这会特别成问题。最近公开的研究显示出,当它们首先进行传递时,常规矫治器的每个阶段传递相当大的力,然后施加的力迅速地减小。这导致间歇的力传递,而不是期望的轻的连续的、柔和的力。

[0051] 即使当在每个阶段期间尝试非常小的移动时,矫正器也可能不能正确地接合需要移动的牙齿,因为该矫正器没有适当的柔性并且未被设计成允许在材料平面内移动。如果特定的矫治器不能正确地接合牙齿,那么该牙齿将不会移动到合适的位置以接合该系列中的下一个相继的矫治器。当矫治器不能正确地接合牙齿时,仅可获得的现有方案是:(1)减少为该特定阶段尝试的移动量;或者(2)在牙齿上放置不同的(例如,较大的)粘结附件;或者(3)在该系列的矫治器中后退一步并且重新尝试移动。所有这些方案通常都需要重做计算机化的治疗计划。如果不修改计划,则随着矫正器的每个相继的阶段,矫治器的契合劣化,并且在仅仅几个阶段之后,很明显牙齿没有根据原始的计算机化治疗计划移动,从而迫使对治疗计划进行修改。无论它们被移动还是被用作锚定牙齿以辅助其它牙齿的移动,矫正器精确地接合单个牙齿的能力对于正畸治疗的成功是至关重要的。

[0052] 使用上述的“吸下”工艺形成的常规正畸矫治器通常限于由在室温和口腔温度(例如约20°C至约37°C)下坚硬但在升高的温度和压力下(例如高于约100°C,例如100°C-300°C,或100°C-200°C)易弯曲的热塑性聚合物材料形成。在柔性方面的这一温度依赖性的改变(能够以材料的玻璃化转变温度(T_g)来正式表征)对于使用形成此类矫治器的常规方法是必要的,其中聚合物在患者牙齿的模型的周围成型。

[0053] 术语“玻璃化转变温度(T_g)”在本文中以其本领域公认的意义使用,是指由聚合物链内的无定形区域的移动和重新排列所介导的聚合物材料从硬和结晶的材料可逆地转变为具有粘弹性或橡胶弹性材料的温度。可使用例如差示扫描量热法(DSC)、动态力学分析(DMA)或热力学分析(TMA)等技术来测量材料的 T_g 。

[0054] 然而,如上所讨论的,此类材料和方法需要多个成形模具或模型的中间生产,并且可能限制能够成形为正畸矫治器的形状和特征。

[0055] 例如,在不使用成形模具的情况下,形成正畸装置和其它牙科矫正器的替代方法受到这些方法可用的材料的限制。例如,考虑了快速原型法和快速制造方法以形成正畸矫治器。但是,传统的“吸下”方法中使用的热塑性聚合物与快速原型方法不相容,并且对于与基于光的快速原型机和快速制造机一起使用而言可用的聚合物(例如丙烯酸酯树脂,例如氨基甲酸酯丙烯酸酯(例如氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯))倾向于高度交联且强健的(例如耐受高达约7,000psi的载荷),但具有低的抗冲击性和低的韧性。通过降低聚合物交联的程度来改变此类丙烯酸酯树脂的断裂伸长特征的尝试产生了易于变形的材料,并因此不能可靠地维持在牙齿上的持久力。此外,此类改性材料易于增加水吸收和唾液摄取,并因此不适合于口腔使用。就其而言,基于此类丙烯酸酯树脂的正畸矫治器及其相关的成形技术的进

一步开发受到限制。

[0056] 聚合物的材料特性不仅取决于聚合物内的交联程度,而且可受到一系列结构特征的影响,所述结构特征包括共聚物结构、整体骨架结构和几何学、单体之间的连接的类型或种类、每个单体上的侧链的类型或种类以及它们的相对立体化学(立构规整度)、链的支化程度以及聚合物的分子量和多分散性。例如,与例如氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯相比,基于非氨基甲酸酯、非丙烯酸酯骨架的替代聚合物可具有改善的断裂伸长特征。然而,此类聚合物在牙科矫正器例如正畸矫正器中的开发和使用,并且特别是在此类矫正器的快速原型制造和/或3D打印中的开发和使用受到缺乏相容的聚合物和产生此类聚合物的方法的限制。

[0057] 根据本公开的一个或多个实施方式,由牙齿相容的烯炔聚合物制造正畸矫正器(例如正畸矫治器)。将烯炔聚合物配置成具有适合正畸矫正器的设计和目的的断裂伸长特征。烯炔聚合物由包含单体或低聚体、催化剂和UV吸收剂的聚合物前体溶液形成,并且正畸矫正器通过聚合物前体溶液的一个或多个反应形成,所述反应可响应于(通过暴露至)UV光来调控。此外,使用快速原型机将烯炔聚合物直接沉积而无需中间物理模板(例如成形模型或模具)的使用。

[0058] 本文使用的术语“牙齿相容的”是指适用于牙科矫正器和口腔矫正器和应用中的材料。例如,材料应为实质上不溶的、耐久的和非毒性的,以防止或减少使用者摄入溶质、颗粒和/或毒素。材料应为实质上非吸收的(例如不应吸收流体、固体和/或唾液),以避免或减少褪色和不想要的味道。此外,材料应能抵抗生物膜和微生物培养物的生长和/或易于消毒。最后,材料应具有适应于牙科应用和矫正器的使用寿命的机械性能(例如硬度、强度、弹性等)。

[0059] 术语“烯炔聚合物”和“聚烯炔”在其本领域公认的意义上可互换使用,是指由含烯炔的单体和/或低聚体(例如包含一个或多个烯炔官能团的单体和/或低聚体)形成的聚合材料。单体和/或低聚体中包含的烯炔官能团参与分子间键形成反应,从而形成聚合物产物。此外,烯炔官能团经历一个或多个加成反应以形成烷炔链作为聚合物骨架或聚合物骨架的组成部分。一旦聚合反应终止,该术语不指代或指定包括残留的烯炔官能团,并且在一些实施方式中,烯炔聚合物可实质上不含烯炔官能团。然而,本公开的实施方式不必限于此,并且在一些实施方式中,如通过单体、低聚体、聚合反应的类型或种类、聚合时间、淬灭剂以及其它相关的反应条件所确定的,烯炔聚合物包含可检测的浓度和/或一定量的烯炔官能团。实际上将理解的是,根据本文所述的原理,根据本公开的实施方式所述的装置中包含的烯炔聚合物的组成能够以多种方式修饰或可被配置成含有合适的结构、侧链和/或官能团。

[0060] 如本文中所使用的,术语“实质上”用作近似性的术语,而非程度的术语,并且旨在解决在测量、观察或计算某些参数的精确值方面的困难。例如在这一上下文中,术语“实质上不含烯炔官能团”表示如果完整的聚合物含有任何烯炔官能团,则烯炔仅以对聚合物的化学或物理性质不可测量或不可观察的贡献和/或对由聚合物形成的任何设备或聚合物的特性和性能特征具有可忽略的影响的痕量存在。

[0061] 在一些实施方式中,可选择或设计烯炔聚合物以具有约6%至约200%(并且在一些实施方式中约10%至约180%、约20%至约160%、约30%至约150%、约40%至约140%、约50%至约130%、约60%至约120%、约70%至约110%或约80%至约100%)的断裂伸长。

在一些实施方式中,例如可选择或设计烯烃聚合物以具有约6%至约20%、约6%至约15%或约7%至约10%的断裂伸长。另外,烯烃聚合物可具有至少约5,000psi(并且在一些实施方式中约5,000psi至约9,000psi,例如约6,000psi至约8,000psi)的应力耐性。

[0062] 烯烃聚合物形成反应的类型不受特别限制。在一些实施方式中,烯烃聚合物可通过乙烯聚合形成(例如可为乙烯聚合的产物)。在一些实施方式中,烯烃聚合物可通过烯烃歧化(并且在一些实施方式中,开环歧化聚合(ROMP)或ROMP型反应)形成(例如可为烯烃歧化的产物)。术语“乙烯聚合”以其本领域公认的意义用于具体指相继的单体或低聚体上的乙烯(例如1-烯)基团之间的链形成反应。术语“烯烃歧化”以其本领域公认的意义用于指在其中两个反应物烯烃的碳交换键合伴侣、解开初始反应键并形成两个新的烯烃键的反应(例如 $C_1=C_2+C_3=C_4 \rightarrow C_1=C_3+C_2=C_4$)。术语“ROMP”具体指在其中两个反应物烯烃之一为环状烯烃(即环)的烯烃歧化反应。在一些实施方式中,由于键合张力(例如因为环状烯烃中的键被环约束,因此不能松弛至最低的能量构象),环状烯烃相对于相应的直链烯烃是不稳定的,从而使得当环状烯键断裂时,通过环张力的释放来积极地驱动歧化反应。在烯烃歧化聚合和ROMP中,反应发生在底物中的第一烯烃(例如单体)和催化剂中的第二M=L“烯烃”(例如金属和卡宾配体之间的双键处,其中配体L可为聚合物链的部分)之间。当通过ROMP形成聚合物时,各种不同的单体和低聚体可与反应相容,从而使得能够产生具有针对特定应用的特定和/或期望特性的聚合物,例如根据本公开的实施方式的正畸矫正器的产生。

[0063] 经常需要或期望催化剂来引发、促进或激增聚合所需的一个或多个反应。只要催化剂能够与用于形成聚合物的单体和低聚体适当地反应,无需特别限制其类型或种类。例如,催化剂应为在操作反应条件下适当地稳定的,并且应允许聚合在合理的时间尺度上进展至合适的程度,例如包括进一步的步骤在内,在约20分钟内、或在一些实施方式中小于约10分钟完成。在一些实施方式中,合理的时间尺度可为约0.5秒至约8分钟、约1秒至约5分钟、约5秒至约3分钟、约5秒至约2分钟、约10秒至约1分钟、约0.5秒至约2秒、约0.5秒至约1.5秒、约0.5秒至约1秒等。此处,“完成”可指固体或半固体材料的形成,所述固体或半固体材料具有持久的形状和形式,并且足够坚硬以允许患者使用而无变形风险,或允许在患者使用前进一步处理。进一步的处理可包括用于改变聚合物的特征和/或驱动聚合反应完成的任何合适的处理,并且在一些实施方式中,可包括在微波炉或烤箱中加热材料。

[0064] 催化剂可为均相催化剂或非均相催化剂。在一些实施方式中,催化剂可为均相催化剂。例如,催化剂可与单体、低聚体以及用于形成聚合物的其它试剂混合,并且在一些实施方式中可与此类试剂溶解在普通溶剂中。催化剂可以以任何合适的形式提供,例如可作为一种或多种金属盐、一种或多种有机或无机配体、一种或多种酶、一种或多种有机金属络合物、一种或多种辅因子、它们的混合物等提供。此外,催化剂可作为在溶液中或在工作条件下转化为活性催化剂的预催化剂或催化剂前体提供,并且应理解本文对催化剂的提及可涵盖所添加的催化剂(例如预催化剂或催化剂前体)和/或活性催化剂。当催化剂包含金属盐时,金属可包括过渡金属。催化剂中包含的此类过渡金属的非限制性实例可包括钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、锝(Tc)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)、铼(Rh)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)和金(Au)。独立地或作为有机金属络合物的一部分包含的一种或多种有机或无机配体中的每种不受特别限制,并且可为L-、X-或组合型配体。如本文以其本领域公认的意义使用的,“X-

型配体”是指形式上供给单个电子的阴离子配体,“L-型配体”是指形式上供给一对电子的中性配体,并且“组合型配体”是指通过轨道相互作用的组合而供给上述的组合的配体,例如供给总计3个电子的XL配体。每个配体的齿合度不受特别限制,并且可为单齿配体、二齿配体、三齿配体等。催化剂中可包含的配体的类别的非限制性实例包括卤素原子、氢化物、N-杂环卡宾(NHC)、Fischer型卡宾、Schrock型卡宾、氢氧化物、醇盐、硫化物、胺、酰胺、氮化物、氮替(nitridos)、磷、磷酸盐/酯、羰基(carbonyls)、异氰化物、羧酸盐/酯、 σ -或 π -芳族基团等。如本文使用的,术语“NHC”、“Fischer型卡宾”和“Schrock型卡宾”以其本领域公认的意义用于指具有化合价为2的中心 sp^2 碳且能够与金属形成金属-配体键的配体。在NHC卡宾中,碳键合至环状咪唑环内的两个氮原子,并且碳原子与氮原子之间的p轨道重叠引起碳充当强的 Σ 供体配体。在Fischer型卡宾中,碳可具有 π -供体取代基,可优先键合至具有 π -受体配体的低价金属,并且可为部分亲电的。在Schrock型卡宾中,碳可具有烷基和氢取代基,可优先键合至具有 π 供体配体的高价金属,并且可充当亲核试剂。

[0065] 此外,可根据预期的聚合反应的类型或种类来选择催化剂。在一些实施方式中,例如,当通过乙烯聚合产生聚合物时,催化剂可为Ziegler-Natta型催化剂。在一些实施方式中,当通过烯烃歧化产生聚合物时,催化剂可为Schrock型或Grubbs型催化剂,如同那些术语和催化剂在相关领域中所已知和理解的。在一些实施方式中,可通过烯烃歧化产生聚合物,并且催化剂可为基于钨的Grubbs型歧化催化剂。如本文使用的,术语“Grubbs型歧化催化剂”以其本领域公认的意义用于指负载有Fischer卡宾(例如 $M=C$ 键)的基于第8族(例如钨)的均相催化剂,其对于烯烃歧化是活性的。在一些实施方式中, $M=C$ 键可直接参与烯烃歧化反应(例如可为聚合的活性位点和/或可充当试剂),并且连接至 $M=C$ 键的碳的部分可随歧化反应进程而改变。

[0066] 在一些实施方式中,烯烃聚合反应和/或催化剂为“UV活化的”,或仅在紫外(UV)光存在的情况下是活性的。例如,烯烃聚合反应和/或催化剂可在特定的能量输入存在时为活性的,而在该能量输入不存在的情况下为失活的,从而可通过使用适当或合适的反应条件相对于空间和时间而严格控制聚合反应的进程。在一些实施方式中,“UV活化的”意为与UV不存在的情况下的基础速率相比,在UV照射下烯烃聚合反应以更快的速率发生。例如在UV照射下,烯烃聚合反应速率可至少快约2倍、约10倍、约100倍或1000倍。当烯烃聚合反应被UV活化时,聚合反应的进程能够按照快速的时间尺度(例如在几分之一秒内或者约微秒、纳秒或皮秒级)控制(例如停止、开始或加速),并且可在空间上进行控制(例如可配置成在试剂混合物的特定区域中选择性地发生或选择性地加速,从而形成处于特定形状的聚合物产物)。就其而言,经历此类UV控制的烯烃聚合反应的组合物(称为聚合物前体溶液)可与快速原型制造技术(例如3D打印和立体光刻)一起使用。

[0067] 在一些实施方式中,可将聚合物前体溶液配置成通过抑制剂的添加而被UV活化。在本文中,术语“抑制剂”可与术语“淬灭剂”互换使用,以反映淬灭剂在某些条件下将聚合反应淬灭(或停止)的事实。抑制剂可在黑暗条件下使催化的速率失活或降低,并且其本身可在UV照射下失活。在一些实施方式中,抑制或淬灭可为可逆的。在一些实施方式中,例如抑制剂或淬灭剂可仅在UV照射下反应并掺入聚合物中。如本文使用的,术语“黑暗条件”可指无论偶然地或主动地靶向聚合物前体溶液,催化活化光(诸如UV照射)均不存在。

[0068] 在一些实施方式中,如下所述,抑制剂可充当催化剂的配体,并且抑制剂可响应于

UV照射而与催化剂缔合以及从催化剂解离。在一些实施方式中,抑制剂可与聚合物链缔合。在一些实施方式中,抑制剂可与催化剂形成络合物,所述络合物在黑暗条件下为失活的,但可在UV照射或其它能量触发下转变为活化的。然而,本公开的实施方式不限于此,并且抑制的其它机制或类型也是可能的。

[0069] 在一些实施方式中,可将聚合物前体溶液配置成通过促进剂(或辅助因子)的添加而被UV活化。促进剂在黑暗条件下可为失活的,并且可在UV照射下活化或增加催化速率。在一些实施方式中,如下所述,促进剂可充当催化剂的配体,并且促进剂可响应于UV照射而与催化剂缔合以及从催化剂解离。在一些实施方式中,如下所述,促进剂可与聚合物链缔合。然而,本公开的实施例不限于此。

[0070] 在一些实施方式中,可将聚合物前体溶液配置成通过催化剂的控制而被UV活化。在一些实施方式中,可将催化剂配置成通过修饰催化剂的活性位点、电子态和/或配位层经由充当抑制剂或促进剂的分子或配体的存在而被UV活化。例如,配体或分子可能能够基于UV光照射的存在或不存在而呈现二元状态。就其而言,UV照射可触发配体或分子的状态的改变,这继而可改变催化剂的活性。

[0071] 在一些实施方式中,可将催化剂配置成经由在UV光不存在的情况下仍然结合至金属中心但在UV照射下经历配体解离的配体或分子(例如配体或分子为对光不稳定的)而被UV活化,由此使得试剂可在当前是空的配位位点与催化剂相互作用。在一些实施方式中,配体或分子可保持与催化剂的配位层结合或处于催化剂的配位层内,但配体可经历UV介导的分子内反应,所述反应改变配体的几何学以及与金属中心的键合相互作用,从而改变催化剂的电子结构并由此改变其化学反应性。

[0072] 在一些实施方式中,可将催化剂配置成经由在UV光不存在的情况下不与金属中心相互作用但在UV照射条件下经历配体缔合以形成中间络合物或结构(所述中间络合物或结构与在黑暗条件下占主导的络合物或结构相比对聚合反应更具有活性)的配体或分子而被UV活化。

[0073] 在一些实施方式中,除与催化剂相互作用外(或代替与催化剂相互作用),抑制剂或促进剂可与聚合物链相互作用。例如,抑制剂可在黑暗条件下与聚合物链形成阻止聚合物链经历进一步反应的络合物或中间体(例如在烯烃官能团处)。作为另一实例,促进剂可在UV照射条件下与聚合物链形成络合物或中间体,其以比在黑暗条件下的经分离的聚合物链更快的速率聚合。在一些实施方式中,当根据ROMP型反应形成聚合物并且聚合物前体溶液被UV活化时,可通过UV活化的ROMP(例如光刻开环聚合(PLOMP))形成聚合物。

[0074] 本公开的实施方式不限于以上,并且将理解的是,本公开的实施方式不受催化和/或UV活化的特定机制的限制或约束。

[0075] 用于活化催化剂的UV光的波长不受特别限制,但可取决于催化剂的电子结构(例如吸收光谱),其继而可取决于过渡金属原子、其化合价或氧化状态以及其配体配位层(包括键合至金属的配体的类型或种类,各键合相互作用的类型或种类以及过渡金属原子周围的所述配体的几何学)。在一些实施方式中,UV光可具有约200nm至约460nm、例如约250nm至约410nm的波长。在一些实施方式中,光可具有约385nm和/或约405nm的波长。光可作为对应于催化剂的吸收峰的一种或多种特定波长的混合物或作为宽光谱范围的波长来提供。可通过任何合适的曝光光源(例如数字投影仪、灯、LED、激光等)产生光。光可为任何合适的形

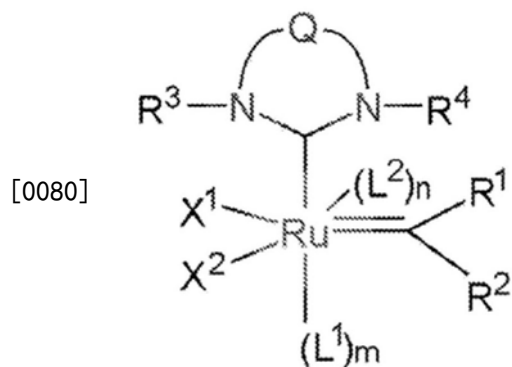
式,例如可为准直的(相干的)或非相干的和/或可为脉冲的。然而,本公开的实施方式不限于此,并且本领域技术人员能够根据本文所述的原理来选择合适的光、曝光光源和波长。

[0076] 在一些实施方式中,催化剂可为Fischer型卡宾钌催化剂,例如Grubbs型烯烃歧化催化剂(Grubbs催化剂)。在一些实施方式中,当催化剂为同样经配置成被UV活化的Grubbs催化剂时,催化剂和/或配体可具有与名称为“Photoinitiated olefin metathesis polymerization”的美国专利9,207,532(将其全部内容以引用的方式并入本文)中公开的结构和/或机理实质上相似的结构和/或机理。然而,本公开的实施方式不限于此,并且本领域普通技术人员能够根据本文所述的原理选择替代的催化剂和配体。

[0077] 在一些实施方式中,例如可将Grubbs催化剂和/或聚合物前体溶液配置成使用抑制剂(或淬灭剂)进行UV光活化。抑制剂可抑制聚合所需的一个或多个反应,并且可根据包括本文所述的机理的任何合适的机理而具有活性。例如,抑制剂可为使聚合物前体溶液具有光活性的关键,从而使得可通过UV光的施用或不存在来控制其聚合。

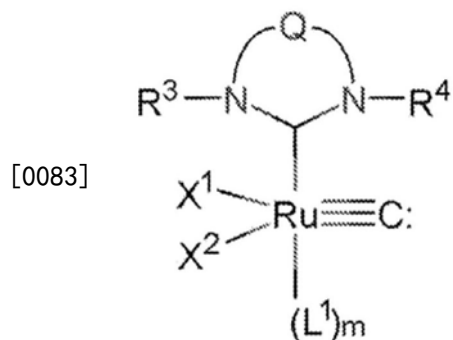
[0078] 在一些实施方式中,UV活性的Grubbs型催化剂可具有由式1表示的结构:

[0079] 式1



[0081] 在一些实施方式中,UV活性的Grubbs型催化剂可具有由式2表示的结构:

[0082] 式2



[0084] 在式1和式2中, L^1 和 L^2 可各自为中性的2-电子供体配体。例如, L^1 和 L^2 可各自为官能团或包含官能团,所述官能团包含例如氧、氮、磷、硫或碳原子上的2p或3p轨道中的孤对电子。中性的2-电子供体配体的非限制性实例包括胺、膦、醚(包括环醚)、卡宾、磺化膦、亚磷酸盐/酯、亚膦酸盐(phosphinite)、亚膦酸酯(phosphonite)、砷化氢、锑化氢、酰胺、亚胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、吡啶、咪唑、咪唑、吡嗪、吡嗪或硫醚。

[0085] 适合于 L^1 和 L^2 的含氮原子的杂环的非限制性实例包括吡啶、联吡啶、哒嗪、嘧啶、联嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、吡咯、2H-吡咯、3H-吡咯、吡唑、2H-咪唑、

1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、吡啶、3H-吡啶、1H-异吡啶、环戊并(b)吡啶、吡啶、喹啉、双喹啉、异喹啉、双异喹啉、噌啉、喹唑啉、萘啶、哌啶、哌嗪、吡咯烷、吡啶烷、奎宁环、咪唑烷、picolyimine、嘌呤、苯并咪唑、双咪唑、吩嗪、吡啶和咪唑。这些含氮原子的杂环中的每个可为任选取代的或未取代的。

[0086] 适合于 L^1 和 L^2 的含硫的杂环的非限制性实例包括噻吩、1,2-二硫杂环戊二烯、1,3-二硫杂环戊二烯、硫杂萘、苯并(b)噻吩、苯并(c)噻吩、硫茛、二苯并噻吩、2H-噻喃、4H-噻喃和硫代蒽烯(thioanthrene)。这些含硫原子的杂环中的每个可为任选取代的或未取代的。

[0087] 适合于 L^1 和 L^2 的含氧的杂环的非限制性实例包括2H-吡喃、4H-吡喃、2-吡喃酮、4-吡喃酮、1,2-二噁英、1,3-二噁英、氧杂萘、呋喃、2H-1-苯并吡喃、香豆素、香豆酮、色烯、色满-4-酮、异色烯-1-酮、异色烯-3-酮、咕吨、四氢呋喃、1,4-二噁烷和二苯并呋喃。这些含氧原子的杂环中的每个可为任选取代的或未取代的。

[0088] 适合于 L^1 和 L^2 的混合杂环的非限制性实例包括异噁唑、噁唑、噻唑、异噻唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3,4-噁三唑、1,2,3,5-噁三唑、3H-1,2,3-二噁唑、3H-1,2-氧硫杂环戊烷(3H-1,2-oxathiole)、1,3-氧硫杂环戊烷、4H-1,2-噁嗪、2H-1,3-噁嗪、1,4-噁嗪、1,2,5-噁嗪、邻异噁嗪、吩噁嗪、吩噻嗪、吡喃并[3,4-b]吡咯、indoxazine、苯并噁唑、氨基内酰胺和吗啉。

[0089] 胺的非限制性实例包括三甲胺、三乙胺和三苯胺。膦的非限制性实例包括三甲基膦(PMe_3)、三乙基膦(PEt_3)、三正丁基膦(PBu_3)、三(邻甲苯基)膦(P-o-tolyl_3)、三叔丁基膦(P-tert-Bu_3)、三环戊基膦(PCyclopentyl_3)、三环己基膦(PCy_3)、三异丙基膦(P-i-Pr_3)、三辛基膦(POct_3)、三异丁基膦(P-i-Bu_3)、三苯基膦(PPh_3)、三(五氟苯基)膦($\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)、甲基二苯基膦(PMePh_2)、二甲基苯基膦(PMe_2Ph)或二乙基苯基膦(PEt_2Ph)。醚的非限制性实例包括二乙醚、二丁醚和四氢呋喃。

[0090] 在一些实施方式中, L^1 和 L^2 可各自独立地为吡啶、三苯基膦、三乙基膦或三环己基膦。

[0091] X^1 和 X^2 可各自为阴离子配体。阴离子配体的非限制性实例包括卤化物(例如氯化物、溴化物和碘化物)、苯甲酸盐/酯、酰基基团、烷氧羰基基团、烷基基团、苯氧基、烷氧基基团、烷基硫基、芳基和烷基磺酰基。例如, X^1 和 X^2 可分别为氯化物、溴化物、碘化物、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 $\text{CFH}_2\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$ 、 PhO^- 、 MeO^- 、 EtO^- 、甲苯磺酸盐/酯、甲磺酸盐/酯或三氟甲烷磺酸盐/酯。在一些实施方式中, X^1 和 X^2 可各自为氯化物。

[0092] m 和 n 可各自独立地为0或1。在一些实施方式中,可在其中 m 和 n 均为1的状态下,添加催化剂或起初包含催化剂,但可转化为类似的络合物或与类似的络合物(其中 m 和/或 n 为0;例如 m 和 n 分别为1和0,或分别为0和1)处于平衡。

[0093] Q 可为具有结构 $-\text{CR}^{21}\text{R}^{22}-\text{CR}^{23}\text{R}^{24}-$ 或 $-\text{CR}^{21}=\text{CR}^{23}-$ 的双原子连接(linkage),其中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 可各自独立地为氢、氘、取代或未取代的 C_1 - C_{60} 烷基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{60} 烯基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{60} 炔基基团、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 环烷基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 杂环烷基基团、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 环烯基基团、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 杂环烯基基团、取代或未取代的 C_6 - C_{60} 芳基基团、取代或未取代的 C_1 - C_{60} 杂芳基基团、取代或未取代的非芳族缩合多环基团或者取代或未取代的非芳族缩合杂多环基团。在一些实施方式中, R^{21} - R^{24} 可各自为氢。

[0094] 在式1中, R^1 和 R^2 可各自独立地为氢、氘、取代或未取代的 C_1 - C_{60} 烷基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{60} 烯基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{60} 炔基基团、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 环烷基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 杂环烷基基团、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 环烯基基团、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 杂环烯基基团、取代或未取代的 C_6 - C_{60} 芳基基团、取代或未取代的 C_1 - C_{60} 杂芳基基团、取代或未取代的非芳族缩合多环基团或者取代或未取代的非芳族缩合杂多环基团。在一些实施方式中, R^2 可为乙基或丁基基团。

[0095] 在式1和式2中, R^3 和 R^4 可各自独立地为氢、氘、取代或未取代的 C_1 - C_{60} 烷基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{60} 烯基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{60} 炔基基团、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 环烷基基团、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 杂环烷基基团、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 环烯基基团、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 杂环烯基基团、取代或未取代的 C_6 - C_{60} 芳基基团、取代或未取代的 C_1 - C_{60} 杂芳基基团、取代或未取代的非芳族缩合多环基团或者取代或未取代的非芳族缩合杂多环基团。在一些实施方式中, R^3 和 R^4 可各自独立地为苯基、三甲基苯基(2,4,6-三甲基苯基)、金刚烷基、2-异丙基苯基、2,6-二异丙基苯基或类似的空间位阻基团。

[0096] X^1 、 X^2 、 L^1 、 L^2 、 R^1 和 R^2 中的任何两个以上可任选地连接在一起以形成一个或多个环状基团。

[0097] 在一些实施方式中, X^1 和 X^2 可各自为 C_1 ; L^1 和 L^2 可各自为吡啶; m 为1; n 可为1; R^1 可为H; R^2 可为Ph; R^3 和 R^4 可各自为三甲基苯基; 并且 Q 可为 CH_2CH_2 。在一些实施方式中, X^1 和 X^2 可各自为 C_1 ; L^1 和 L^2 可各自为吡啶; m 可为1; n 可为1; R^1 可为H; R^2 可为OEt; R^3 和 R^4 可各自为三甲基苯基; 并且 Q 可为 CH_2CH_2 。

[0098] 在一些实施方式中, X^1 和 X^2 可各自为 C_1 ; L^1 可为三环己基磷; m 可为1; n 可为0; R^1 可为H; R^2 可为Ph; R^3 和 R^4 可各自为三甲基苯基; 并且 Q 可为 CH_2CH_2 。在一些实施方式中, X^1 和 X^2 可各自为 C_1 ; L^1 可为三环己基磷; m 可为1; n 可为0; R^1 可为H; R^2 可为OEt; R^3 和 R^4 可各自为三甲基苯基; 并且 Q 可为 CH_2CH_2 。

[0099] 如本文所使用的, 术语“ C_1 - C_{60} 烷基基团”是指包含1-60个碳原子的直链或支链脂肪族饱和和炔一价基团。其非限制性实例包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丁基基团、仲丁基基团、叔丁基基团、戊基基团、异戊基基团和己基基团。

[0100] 如本文所使用的, 术语“ C_2 - C_{60} 烯基基团”是指包含至少一个双键的直链或支链烯基基团。其非限制性实例包括乙烯基基团、丙烯基基团和丁烯基基团。

[0101] 如本文所使用的, 术语“ C_2 - C_{60} 炔基基团”是指包含至少一个三键的直链或支链炔基基团。其非限制性实例包括乙炔基基团和丙炔基基团。

[0102] 如本文所使用的, 术语“ C_3 - C_{10} 环烷基基团”是指包含连接成环的3-10个碳原子的环状饱和和炔基基团。其非限制性实例包括环丙基基团、环丁基基团、环戊基基团、环己基基团和环庚基基团。

[0103] 如本文所使用的, 术语“ C_2 - C_{10} 杂环烷基基团”是指包含连接成环的2-10个碳原子以及选自N、O、Si、P和S中的至少一个杂原子的环状基团。其非限制性实例包括1,2,3,4-噁三唑烷基基团、四氢呋喃基基团和四氢噻吩基基团。

[0104] 如本文所使用的, 术语“ C_3 - C_{10} 环烯基基团”是指包含连接成环的3-10个碳原子以及至少一个双键的非芳族环状基团。其非限制性实例包括环戊烯基基团、环己烯基基团和环庚烯基基团。

[0105] 如本文所使用的,术语“C₁-C₁₀杂环烯基基团”是指包含连接成环的1-10个碳原子、选自N、O、Si、P和S中的至少一个杂原子以及至少一个双键的环状基团。C₁-C₁₀杂环烯基基团的非限制性实例包括4,5-二氢-1,2,3,4-噁三唑基基团、2,3-二氢咪唑基基团和2,3-二氢噻吩基基团。

[0106] 如本文所使用的,术语“C₆-C₆₀芳基基团”是指包含6-60个碳原子的芳族基团。C₆-C₆₀芳基基团的非限制性实例包括苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、芘基基团和蒹基基团。当C₆-C₆₀芳基基团包含两个以上的环时,环可彼此稠合(例如缩合)。

[0107] 如本文所使用的,术语“C₁-C₆₀杂芳基基团”是指在一个或多个环中包含1-60个碳原子以及选自N、O、Si、P和S中的至少一个杂原子的芳族基团。C₁-C₆₀杂芳基基团的非限制性实例包括吡啶基基团、嘧啶基基团、吡嗪基基团、哒嗪基基团、三嗪基基团、喹啉基基团和异喹啉基基团。当C₁-C₆₀杂芳基基团包含两个以上的环时,环可彼此缩合。

[0108] 如本文所使用的,术语“非芳族缩合多环基团”是指包含彼此缩合的两个以上的环并且仅碳原子作为成环原子的非芳族基团。如本文所使用的,术语“非芳族缩合杂多环基团”是指包含彼此缩合的两个以上的环以及除碳原子外作为成环原子的选自N、O、Si、P和S中的至少一个杂原子的非芳族基团。

[0109] 如本文所使用的,术语“取代的”是指用非氢基团或部分来取代指定的基团中的氢原子。非氢基团或部分可被称为“取代基”。例如,所列基团中的一个或多个原子的取代的程度可从一级增加至二级、三级或四级;从二级至三级或四级;或从三级至四级。指定的基团保留相同的官能团分类;例如,苯基可通过用胺基取代氢原子而被取代以形成苯胺,但术语“取代的”并不旨在涵盖用氮原子取代碳原子以形成吡啶。

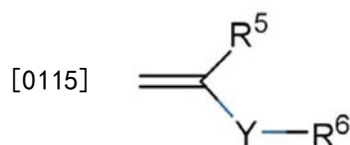
[0110] 当被取代时,上述基团可包括选自如下的一个或多个取代基:上文的任何基团,以及氘、-F、-Cl、-Br、-I、羟基基团、氰基基团、硝基基团、脒基基团、胼基基团、亚胼基基团、醚基基团;甲硅烷基基团、氨基基团、氧硼基基团、羰基基团、磺酰基基团和磷酸基团,但本公开的实施方式不限于此。

[0111] 在一些实施方式中,并且特别是当催化剂为UV活性的Grubbs型催化剂时,抑制剂可为含烯烃的分子(以下称为“含烯烃的淬灭剂”),所述含烯烃的分子能够在黑暗条件下可逆地与Grubbs型催化剂相互作用或结合(配位)至Grubbs型催化剂并使催化剂暂时失活,并在UV照射条件下从催化剂解离或置换出来而允许催化剂变得具有活性。在一些实施方式中,含烯烃的淬灭剂可充当Grubbs型催化剂的配体。在一些实施方式中,含烯烃的淬灭剂可和一种或多种单体、低聚体或聚合物链竞争与催化剂的相互作用。

[0112] 在一些实施方式中,含烯烃的淬灭剂可包含能够与催化剂相互作用或结合至催化剂的官能团,例如乙烯基基团。在一些实施方式中,例如含烯烃的淬灭剂可包含缀合有杂原子的乙烯基基团。

[0113] 在一些实施方式中,含烯烃的淬灭剂例如可具有由式3表示的结构:

[0114] 式3



[0116] 在式3中, Y可为O、N(R⁷)或S; 并且R⁵、R⁶和R⁷可各自独立地选自氢、氘、取代或未取代的C₁-C₆₀烷基基团、取代或未取代的C₂-C₆₀烯基基团、取代或未取代的C₂-C₆₀炔基基团、取代或未取代的C₃-C₁₀环烷基基团、取代或未取代的C₂-C₁₀杂环烷基基团、取代或未取代的C₃-C₁₀环烯基基团、取代或未取代的C₁-C₁₀杂环烯基基团、取代或未取代的C₆-C₆₀芳基基团、取代或未取代的C₁-C₆₀杂芳基基团、取代或未取代的非芳族缩合多环基团以及取代或未取代的非芳族缩合杂多环基团。

[0117] 在一些实施方式中, Y可为O或N(H)。在一些实施方式中, 含烯烃的分子可为乙烯基醚型化合物或其衍生物。在一些实施方式中, 含烯烃的分子可为乙基乙烯基醚(Y=O、R¹=H且R²=乙基)。

[0118] 不受任何特定理论或解释的正确性或准确性的束缚, 认为含烯烃的淬灭剂(例如乙基乙烯基醚)可与催化剂配位以形成稳定且在黑暗条件下对烯烃歧化聚合不具有反应性的络合物。例如, 络合物可为在其配位层中包含含烯烃的淬灭剂的形式上的14电子络合物(例如钕乙烯基醚络合物)。在一些实施方式中, 可通过与富含烯烃的聚合物前体溶液(例如与已部分聚合的粘性聚合物前体溶液)的相互作用(例如配价键合)来进一步稳定络合物(例如作为瞬态16电子络合物), 但本公开的实施方式不限于此。钕乙烯基络合物可为稳定的并且与聚合物前体溶液中的聚合物链和/或单体或低聚体不具有反应性, 有效地防止了聚合物链通过烯烃歧化而被延伸。然而, 钕乙烯基络合物可在UV照射时被活化, 当聚合物前体溶液暴露至所述照射时, 允许聚合物链、单体和/或低聚体与催化剂相互作用并参与一种或多种聚合反应。因此, 络合物可被认为是拥有由UV照射触发以催化期望的聚合物的形成的潜在能力的“活性成分”。例如, 络合物可被认为是在稳定状态和活化状态之间可经UV转换的。

[0119] 不受任何特定理论或解释的正确性或准确性的束缚, 在一些实施方式中, 经激发的络合物本身可对聚合具有活性, 并且在一些实施方式中, 钕乙烯基醚络合物可被转化为对聚合具有活性的第二和/或中间络合物。例如, 淬灭剂(例如结合的乙烯基醚)可在UV照射下发生反应并被掺入聚合物中。作为另一实例, 淬灭剂可能在UV照射下优先从钕络合物解离, 从而生成可主动催化聚合的络合物。然而, 本公开的实施方式不限于此, 并且将理解的是, 本领域普通技术人员能够根据本文所述的原理选择替代的催化剂、配体和抑制剂(淬灭剂)。

[0120] 烯烃聚合物可从一种或多种单体和/或低聚体形成。例如, 烯烃聚合物可由单一一种类的单体或低聚体、两种单体或低聚体的混合物或者三种以上的单体或低聚体的混合物形成。用于形成烯烃聚合物的不同单体和/或低聚体的数目不受特别限制, 并且可根据烯烃聚合物的期望的特性进行选择。

[0121] 只要用于形成烯烃聚合物的单体和/或低聚体各自包含至少一个烯烃官能团(或者在一些实施方式中, 包含能够与其它单体和/或低聚体的烯烃官能团反应的相容的官能团), 其类型和种类不受特别限制。在一些实施方式中, 一种或多种单体和/或低聚体可包含至少两个此类烯烃或官能团以便形成连续的链。至少一种类型或种类的单体和/或低聚体应包含烯烃官能团。

[0122] 包含烯烃官能团的单体和/或低聚体可为直链烯烃、直链支化烯烃或环状烯烃。术语“环状烯烃”以其本领域公认的意义用于指处于环结构的烯烃。例如, 环结构可为环丁烷

(4元)环、环戊烷(5元)环、环己烷(6元)环等。相比之下,“直链烯烃”是指处于具有终末端的链结构(例如碳链)的烯烃。在一些实施方式中,至少一种单体或低聚体为环状烯烃,例如张力环状烯烃,例如取代或未取代的环丁烯或降冰片烯。此处,术语“未取代的”以其本领域公认的意义用于指仅带有氢原子取代基的分子。

[0123] 在一些实施方式中,每个直链烯烃具有2-20个碳,例如2-10个碳的主链(例如不包含取代基)。如本文所使用的,术语“主链”是指包含单体或低聚体中的最大可能的数目的烯烃碳的最长的碳链。在一些实施方式中,每个环状烯烃具有包含4-20个碳,例如4-10个碳的烯烃环。如本文所使用的,术语“烯烃环”是指包含烯烃基团的两个碳的最大的环,所述环包含双环系统和桥接原子,并且排除直链取代基。

[0124] 每个烯烃官能团或相容的官能团的位置不受特别限制,并且可独立地进行选择。在一些实施方式中,烯烃基团可例如位于链中的终末位置(例如在碳1和2之间的 α -位或乙烯基中)或位于内部位置(例如不位于终末端)。内部烯烃可为顺式烯烃或反式烯烃。在一些实施方式中,烯烃可位于非支链位置(例如使得烯烃被双取代并且在烯烃的每一侧上包含一个取代基)。在一些实施方式中,烯烃可位于支链位置(例如使得烯烃包含多于两个的取代基)。然而,应理解各烯烃的反应性可受到烯烃的位置或几何学的影响,并且本领域技术人员能够基于本文所述的原理、期望的聚合反应以及产物聚合物来选择合适的烯烃位置。

[0125] 如本文所使用的,术语“反应性”是指官能团、反应物或试剂参与的反应的模式和特征,并且可指例如化学机理、反应速率、位阻因素、电子因素、立体化学、反应的能量倾向性(放热性vs.吸热性)、可逆性、平衡常数、产率、竞争和/或副反应等。

[0126] 在一些实施方式中,烯烃可位于非支链位置。在一些实施方式中,至少一种单体或低聚体可为环状烯烃或环状二烯烃(二烯),例如包含环丁烯、环戊烯(环戊二烯)、环己烯、环庚烯、环辛烯(环辛二烯)、降冰片烯或二环[2.2.2]辛烷部分的单体或低聚体。

[0127] 当单体或低聚体包含烯烃相容的官能团时,相容的官能团可位于终末位置或位于内部位置。在一些实施方式中,烯烃相容的官能团可能能够与包含在另一单体、低聚体或聚合物链上的烯键官能团反应。在一些实施方式中,烯烃相容的官能团可能能够与处于聚合物链的末端的反应性官能团(例如自由基、碳正离子或碳负离子)反应。烯烃相容的官能团的非限制性实例可包括酯基、胺基、醇基、卤素基团、氢化硅烷基团以及它们的组合。

[0128] 每种单体或低聚体可在主链上或在环上包含一个或多个取代基基团(侧链)。只要取代基的位置、多重性和/或类型或种类不阻碍聚合反应(例如通过产生阻止或减慢形成聚合物的反应物的缔合的空间位阻,或通过使官能团电子失活),其不受特别限制。在一些实施方式中,例如当单体或低聚体为直链时,单体或低聚体可包含1至 $2n-2x+2$ 个取代基,其中 n 为主链中的碳的数目,并且 x 为烯键的数目。当单体或低聚体为环状时,单体或低聚体可包含1至 $2n-2x$ 个取代基,其中 n 和 x 与上述相同。在一些实施方式中,直链单体或低聚体可包含1至 $2n+2$ 个取代基,或者环状单体或低聚体可包含1至 $2n$ 个取代基,其中 n 与上述相同,并且烯基不是三取代的或四取代的。取代基基团的非限制性实例可包括烷烃基团、烯烃基团、炔烃基团、芳基基团、杂芳基基团、氨基基团、醇基基团、硫化物基团、羧酸基团、酯基团、醚基团、酰胺基团、氰基团、卤素基团等。当取代基为烷烃基团时,烷烃基团可为取代或未取代的直链、支链或环状烷基基团。当取代基基团为取代的烷烃基团时,烷烃基团上的取代基可与上述相同。

[0129] 在一些实施方式中,当通过经由Grubbs型歧化催化剂介导的ROMP产生烯烃聚合物时,单体和低聚体不包含任何烯烃官能团取代基(例如烯烃不是三取代的或四取代的)。

[0130] 在一些实施方式中,可选择取代基基团以便不与参与形成聚合物骨架的烯烃交叉反应。在一些实施方式中,取代基例如可为未取代的烷烃基团。此类未取代的烷烃基团的非限制性实例可包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、辛基基团、癸基基团等;异丙基基团、叔丁基基团、仲丁基基团、新戊基基团等;环丁基基团、环戊基基团、环己基基团、环庚基基团、降冰片基基团、金刚烷基基团等。

[0131] 在一些实施方式中,可选择取代基基团以使得它们能够发生反应以在聚合物骨架的不同区域之间形成交联。在一些实施方式中,取代基基团与参与形成聚合物骨架的烯烃不具有交叉反应性,并且在一些实施方式中,可简单地以比形成主链的聚合反应慢的速率与烯烃反应,从而使聚合反应竞争超过取代基与烯烃的反应。交联取代基基团的非限制性实例可包括硫醇基团以及亲核试剂和亲电试剂的组合(例如氨基基团和羧酸基团、醛基团和醇基团、氨基基团和环氧基基团等)。可通过例如UV光、热、压力、照射、酸、碱或它们的组合来引发交联反应。

[0132] 在一些实施方式中,交联反应直接在官能团取代的侧链之间进行。在一些实施方式中,交联反应由额外的交联剂分子介导,所述交联剂分子包含能够与官能团取代的侧链反应的两个以上的官能团,从而充当侧链之间的中间桥。例如,交联剂分子可为由两个此类官能团取代的烷基链或芳基(苯)环。交联剂分子上包含的官能团与侧链上的官能团相容,并且可与其中描述的相同。

[0133] 本领域普通技术人员能够基于聚合物产物的预期用途及其特性来选择合适的取代基基团和/或交联剂分子。例如,单体和低聚体可包含一个或多个烷烃取代基基团以增加材料的疏水性,和/或包含具有较小位阻的基团以增加堆积,并因此增加材料的密度和硬度。作为另一实例,可根据期望的交联的浓度(并因此根据聚合物的强度)来选择交联官能团的浓度。

[0134] 用于形成烯烃聚合物的单体和低聚体的非限制性实例可包括取代和未取代的环辛烯、降冰片烯、环丁烯、环戊烯、环戊二烯、环辛二烯等,其中单体和低聚体可在除烯键外的任何位置被取代。单体和低聚体的额外实例可见于名称为“Photoinitiated olefin metathesis polymerization”的美国专利9 207,532的公开内容,其全部内容以引用的形式并入本文,并作为附录附于此。然而,本公开的实施方式不限于此,并且应理解,本领域普通技术人员能够根据本文所述的原理选择替代的单体和低聚体。

[0135] 在一些实施方式中,如上所述,可通过UV光来控制或调控一个或多个聚合反应,从而可提供用于形成烯烃聚合物的催化剂、单体和低聚体作为快速原型途径使用的聚合物前体溶液。例如,UV控制的聚合反应可为使根据本公开的实施方案的正畸矫治器的3D打印和/或立体光刻能够实现的潜在化学机理。

[0136] 在一些实施方式中,当可通过UV光对聚合物前体溶液的一种或多种聚合反应进行控制或调控时,可在经受UV控制前引发聚合反应并允许其部分进展(预反应的)。例如,当通过添加在黑暗条件下减慢聚合反应的抑制剂(或淬灭剂)来控制反应(但该抑制剂在UV照射下失活)时,可开始反应而无需抑制剂,并且抑制剂可在合适的时间后加入,以在完成前减慢或终止反应。随后的UV照射将使抑制剂失活,并允许反应进展至完成。如本文使用的,术

语“部分进展”可指相对于理论产率计算的任何小于100%的反应产率,或其中的相对于初始浓度计算的剩余的单体或低聚体反应物的部分大于0%的任何反应状态。在一些实施方式中,术语“部分进展”可指大于50%、例如大于40%、30%、20%或10%的剩余反应物浓度。初始聚合的时间不受特别限制,并且例如可相对于期望的剩余反应物浓度或粘度或反应的其它特征进行选择。例如,初始聚合的时间可为约1秒至约10秒、或约10秒至约1分钟、或约1分钟至约5分钟等。

[0137] 用于聚合反应和/或聚合物前体溶液的溶剂不受特别限制。溶剂的非限制性实例可包括烃类(例如戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯等)、氯化溶剂(例如 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、二氯乙烷、 PhCl 等)、醚类(例如乙醚、甲基叔丁基醚、THF等)、乙酸盐/酯类(例如乙酸乙酯、乙酸、乙酸异丙酯等)、醇类(甲醇、异丙醇、丁醇等)、丙酮、水、DMSO、DMF、乙腈、吡啶以及它们的混合物。在一些实施方式中,溶剂可为环己烷、甲苯或 CH_2Cl_2 。在一些实施方式中,当单体和/或低聚体在反应温度下为液体并且以合适的体积提供时,单体和/或低聚体可充当溶剂。

[0138] 在一些实施方式中,例如当催化剂或反应中间体对与水的副反应敏感时,反应可在干燥、无水条件下进行。如本文所使用的,术语“无水条件”是指不包含可检测量的水、包含作为微量或痕量污染物的水或包含小于约10ppm(例如小于约5ppm或小于约1ppm)的水的反应环境(包括容器、溶剂和氛围)。然而,本公开的实施方式不限于此。在一些实施方式中,例如当聚合反应在环境空气下进行,反应中间体可包含处于或接近大气水平(例如约25,000ppm)的水,并且在一些实施方式中,聚合反应可在包含水的溶剂中进行。

[0139] 在一些实施方式中,例如当催化剂或反应中间体对与氧的副反应敏感时,可将反应(例如反应溶剂)进行脱气并在非含氧的氛围如 N_2 、He、Ar或它们的混合物下进行。如本文所使用的,术语“非含氧的氛围”和“非氧氛围”是指不包含可检测量的氧、包含作为微量或痕量污染物的氧或包含小于约10ppm(例如小于约5ppm或小于约1ppm)的氧的氛围或条件。在一些实施方式中,可将反应进行部分脱气。如本文所使用的,术语“部分脱气”可指小于环境条件下的溶剂中的氧的标准浓度(其可由与该溶剂相关的 K_{sp} 和氧分压来计算)的任何氧浓度。在一些实施方式中,反应可在环境条件下进行。

[0140] 传统上,使用3D打印来制造正畸矫治器受到可获得的相容的聚合物的特征的限制。相关领域中可获得的3D打印聚合物几乎没有是生物可相容并且透明的,并且许多不具有适合用作正畸矫正器的材料特性。例如,多数常规3D打印聚合物是脆性的,并且缺乏承受相对牙齿之间的咬合力的韧性。此外,具有合适的韧性的3D打印聚合物不具有合适的拉伸强度和/或模量,该拉伸强度和/或模量用于持续地将温和的力施加至重新排齐所需的牙齿。然而,根据本文描述的实施方式的烯炔聚合物更适用于正畸矫治器,包括具有可移动特征(例如根据本公开的实施方式描述的凸起部和沟槽装置)的正畸矫治器。

[0141] 在立体光刻和一些类型的3D打印中,提供了用于形成聚合物的聚合物前体溶液作为充满液体的储库。当聚合物前体溶液暴露至UV光时,聚合物的薄层可被光聚合(例如固化)并连续沉积,从而使得累积的层形成经印刷的对象。通常从储库的上方或下方将光施加至溶液。就其而言,在一些实施方式中,用于形成根据本公开的实施方式的正畸矫治器的烯炔聚合物的聚合物前体溶液可进一步包含封闭剂或UV吸收剂。封闭剂或UV吸收剂将UV光的透射限制在前体溶液内的较浅的深度,从而即使储库为成百上千层厚,也可形成具有预定的且一致的厚度的层。在一些实施方式中,封闭剂或UV吸收剂可例如根据比尔定律所述的

深度依赖性行为来吸收UV光。通常,将形成的对象定位于离储库边缘层厚度的位置,从而每个层沉积步骤使对象和储库边缘之间的聚合物前体溶液的层进行聚合。在一些实施方式中,所得的层厚度可为约50微米至约200微米(例如对象的深度分辨率可为约50微米至约200微米)。在一些实施方式中,层厚度可为约100微米至约150微米。

[0142] 封闭剂或UV吸收剂可为本领域中可获得的任何合适的封闭剂或UV吸收剂。例如,封闭剂或UV吸收剂可具有在用于活化聚合催化剂的波长处具有强吸收峰的UV吸收光谱。不受任何机理或理论的限制,封闭剂或UV吸收剂可吸收UV光,从而限制或减少催化剂的活化。在一些实施方式中,封闭剂还可充当可改善正畸矫治器的色度和外观的光学增白剂。例如,封闭剂或UV吸收剂可为诸如Tinopal®OB C0或Tinuvin®(均可从BASF,Florham Park,New Jersey获得)的物质。

[0143] 在一些实施方式中,当通过抑制剂(或淬灭剂)响应于UV照射而调控聚合物前体溶液的聚合反应时,抑制剂也可用作封闭剂或UV吸收剂。例如,根据比尔定律,抑制剂和/或抑制剂的一种或多种中间状态可能能够调控反应的速率并同时吸收UV光。

[0144] 聚合物前体溶液中的封闭剂的浓度不受特别限制,并且可为任何合适的浓度。在一些实施方式中,前体溶液中的封闭剂的浓度可例如为约0.01vol%至约0.1vol%,例如约0.02vol%至约0.06vol%或约0.04vol%。本领域技术人员能够基于期望的沉积层的厚度以及其它反应或印刷参数选择合适的浓度。

[0145] 在一些实施方式中,聚合物前体溶液可进一步包含额外的添加剂以改变最终聚合物的材料特征。例如,聚合物前体溶液可进一步包含增塑剂以增加最终聚合物的柔性和耐久性。此类增塑剂的非限制性实例可包括硅油以及其它硅酮或硅酮衍生物材料。作为另一实例,聚合物前体溶液可进一步包含抗增塑剂以增加最终聚合物的模量。本领域技术人员能够基于成品的聚合物和矫正器(例如正畸矫治器)的期望的性能选择合适的添加剂及其浓度。

[0146] 如上所述,可通过反应条件、单体、低聚体、催化剂、添加剂等来确定成品的烯烃聚合物产物的结构和组成。例如,可由如上所述的聚合物前体溶液中使用的特定单体和/或低聚体来确定聚合物骨架的结构,包括任何烷烃链的长度以及骨架上的任何环状基团和杂原子的存在。作为另一实例,聚合物骨架上包含的取代基可由聚合物前体溶液中使用的单体和低聚体上包含的取代基确定,并且因此可与上述相同。本领域普通技术人员能够将成品的烯烃聚合物产物的结构与聚合物前体溶液中使用的单体和低聚体的结构相关联,并且选择单体和低聚体的结构以产生具有适合于根据本公开的实施方案的正畸矫治器的结构、组成和材料特性的烯烃聚合物产物。

[0147] 在一些实施方式中,如上所述,可将成品的聚烯烃产物进一步加工以引发交联。交联的量或百分比不受特别限制,并且可根据期望的材料特征(例如聚合物材料的硬度或模量)进行选择。

[0148] 在一些实施方式中,可通过在对ROMP(例如UV活化的ROMP)具有反应性的Grubbs型催化剂的存在下,使1,5-环辛二烯(COD)与5-亚乙基-2-降冰片烯(ENBE)在脱气的(例如无氧的)溶剂(例如二氯甲烷)中进行反应而形成聚合物。在一些实施方式中,可通过在对ROMP具有反应性并且包含衍生自乙基乙烯基醚的卡宾配体作为使催化剂经UV活化的配体的Grubbs型催化剂的存在下,使1,5-环辛二烯与5-亚乙基-2-降冰片烯在脱气的溶剂中进行

反应来形成聚合物。在一些实施方式中,基于反应物的总重量,可以以约0.05wt%至约0.5wt%(例如约0.02wt%至约0.2wt%或约0.05wt%至约0.1wt%)的量包含催化剂。在一些实施方式中,催化剂可在约254nm、约352nm、约385nm和/或约405nm的波长下被UV活化,并且可用汞弧灯照射。在一些实施方式中,COD与5-亚乙基-2-降冰片烯的体积比可为约0.5:10至约10:10,例如1:10至约5:10、或约1:10至约2:10。

[0149] 在一些实施方式中,可通过使用与关于通过使COD与5-亚乙基-2-降冰片烯进行反应形成的聚合物所述的实质上相同的催化剂、UV波长和量,使1,5-环辛二烯(COD)与二环戊二烯进行反应来形成聚合物。

[0150] 在一些实施方式中,可通过使用与关于通过使COD与5-亚乙基-2-降冰片烯进行反应形成的聚合物所述的实质上相同的催化剂、UV波长和催化剂量,使COD、二环戊二烯和5-亚乙基-2-降冰片烯中的任一种单独地进行反应来形成聚合物。

[0151] 在一些实施方式中,如关于聚合物前体溶液所描述的,可在使聚合物经受UV控制前使其进行预反应。在一些实施方式中,例如可通过如下来部分形成聚合物:首先使聚合物前体溶液预反应而无需抑制剂,并可在合适的时间后添加抑制剂。

[0152] 在一些实施方式中,可通过将COD与Grubbs型催化剂混合,允许COD聚合约5秒至约1分钟,然后将乙基乙烯基醚添加至混合物以淬灭反应并将催化剂转化为UV活化的催化剂,从而在无氧条件下形成通过使COD与5-亚乙基-2-降冰片烯进行反应而形成的聚合物。在对初始的COD衍生的聚合物进行超声处理并在真空下除去挥发性副产物后,可将所得的反应组合物溶解在5-亚乙基-2-降冰片烯中。随后可用波长为约200nm至约460nm(例如约254nm,约352nm和/或约405nm)的UV光照射反应组合物以活化催化剂,并由此形成聚合物。在一些实施方式中,将包含溶解在5-亚乙基-2-降冰片烯中的经聚合的COD的反应组合物进一步与封闭剂和任选的添加剂混合,然后置于快速原型机中用于UV活化的沉积,以形成如上所述的正畸矫治器。

[0153] 在一些实施方式中,牙科矫正器或正畸矫正器可由两种以上的牙齿相容的聚合物(例如烯炔聚合物)的组合(例如通过组合)而制成。例如,烯炔聚合物可包含两种以上类型或种类的聚合物,每种具有不同的组成和结构。如上所述,每种烯炔聚合物可由包含单体或低聚体、催化剂和UV吸收剂的各自的聚合物前体溶液形成。因此,通过每种聚合物前体溶液的一个或多个反应以将相应的聚合物可控地沉积,来形成正畸矫正器。聚合物前体溶液和聚合物的结构和组成可与上述相同。

[0154] 在一些实施方式中,两种以上的牙齿相容的烯炔聚合物可各自具有不同的(例如有区别的)机械性能。例如,两种以上的牙齿相容的烯炔聚合物可具有不同的硬度、密度、强度和/或弹性。在一些实施方式中,与较软的第二牙齿相容的烯炔聚合物相比,第一牙齿相容的烯炔聚合物可相对硬。可组合具有不同机械性能的牙齿相容的烯炔聚合物,以产生具有不同区域中的材料特性的组合和/或中间材料特性的牙科矫正器或正畸矫正器。

[0155] 在一些实施方式中,例如两种以上的牙齿相容的烯炔聚合物可沉积并组合成层,所述层被层叠在一起或堆叠以产生(形成)矫正器。例如,可将第一牙齿相容的烯炔聚合物的层沉积,然后将第二牙齿相容的烯炔聚合物的层沉积等,并根据需要重复层叠过程以完成矫正器。在一些实施方式中,可通过在不同的印刷设备之间移动矫正器来实现此种层叠,每个印刷装置被设置为将特定的聚合物沉积,并且在将矫正器移动至下一印刷装置前使聚

合物的每个沉积的层固化或部分固化。在一些实施方式中,可使用配备有可根据需要切换出来的两种聚合物前体溶液(墨水)的印刷设备来完成此种层叠。然而,本公开的实施方式不限于此。

[0156] 在一些实施方式中,可将两种以上的牙齿相容的烯炔聚合物沉积在矫正器的不同区域中。例如,可将具有第一组的材料特性的第一牙齿相容的烯炔聚合物沉积以在矫正器中形成牙齿夹紧装置(区域),并且可将具有第二组的材料特性的第二牙齿相容的烯炔聚合物沉积以在矫正器中形成可连接至牙齿夹紧装置(区域)但与其不同的柔性装置(区域)。作为另一实例,可将具有第一组的材料特性的第一牙齿相容的烯炔聚合物沉积以在矫正器中形成牙齿夹紧装置(区域),并且可将具有第二组的材料特性的第二牙齿相容的烯炔聚合物沉积以在矫正器中形成可为弯曲的并连接至牙齿夹紧装置但与其不同的一个或多个柔性的互连元件。每个印刷设备可沉积部分的层和/或重叠的层,以印刷在相同垂直层内具有材料的组合的矫正器。下面结合制造正畸矫正器的方法来描述额外的细节。

[0157] 由两种以上的牙齿相容的烯炔聚合物形成的不同区域可稳定地连接,以保持结构完整性。在一些实施方式中,可在每种牙齿相容的烯炔聚合物的沉积期间使其部分固化,从而由此保持每种材料中的未反应的可聚合官能团的浓度,如此使区域之间的边界的每侧上的未反应的基团可用于在进一步固化(例如UV、热和/或化学固化)过程中跨边界交联。进一步地,如本文所述,可特别选择对彼此具有化学反应性(相容的)的可用于跨边界交联的官能团。在一些实施方式中,可以增加不同聚合物之间的边界的表面积的形状或构造将两种以上的牙齿相容的烯炔聚合物沉积,从而经由一个或多个分子间反应、氢键、范德华相互作用、摩擦力、联锁或嵌入的部分等来稳定两个表面的物理构型。例如,边界的表面积可包括物理上互补的形状或织构(例如锯齿形或正弦曲线形)、提供增加的粗糙度的微结构或微尺度织构、嵌入第二聚合物的固体块中的一种聚合物的联锁的网或纤维等。

[0158] 本文使用的术语“微结构”是指仅在光学显微镜下放大约25倍至约100倍才可见的结构特征。此类结构特征可包括烯炔聚合物之间的边界的表面区域上的形状、孔隙、包含物等。

[0159] 本公开的实施方式的额外方面针对本文所述的由烯炔聚合物制造正畸矫正器的方法。

[0160] 图1是说明用于制造牙科矫正器114的系统100的实例的示意性框图。示例的系统100包括印模系统102、矫正器设计系统106、矫正器制造系统112和服务器116。尽管替代方式是可能的,系统100的部件可都位于患者接受正畸治疗的牙科诊所或正畸诊所。例如,图1中说明的部件中的至少一些可放置在牙科实验室或正畸实验室中。在一些实施方式中,印模系统102、矫正器设计系统106和矫正器制造系统112中的两个以上被组合在单个设备中。在一些实施方式中,印模系统102、矫正器设计系统106、矫正器制造系统112中的两个以上均连接至相同的无线局域网,并且使用无线通信协议彼此通信而不访问互联网。

[0161] 示例的印模站100生成患者牙列的数字(虚拟)牙齿模型104。数字牙齿模型104是患者的牙列的几何学表示。在一些实施方式中,数字牙齿模型104由点云、多边形网格、参数模型或体素数据中的一个或多个表示。尽管替代方式是可能的,但是数字牙齿模型104可使用例如口内扫描仪直接由患者的牙列生成。口内扫描仪的实例包括例如TRIOS口内数字扫描仪、Lava Chairside口腔扫描仪C.O.S.、Cadent iTero、CereCAC、Cyrtina口内扫描仪、来

自Ormco的Lythos数字印模系统和Dental Wings口内扫描仪。

[0162] 在一些实施方式中,使用诸如计算机断层扫描(CT)或磁共振成像(MRI)的其它成像技术来生成数字牙齿模型104。在其它实施方式中,数字牙齿模型104由物理印模生成。在一些实施方式中,使用印模材料(例如海藻酸钠、乙烯基聚硅氧烷或另一类型的印模材料)来获取物理印模。然后通过扫描物理印模或由物理印模创建的患者牙列的石膏模型来生成数字牙齿模型104。用于扫描物理印模或模型的技术的非限制性实例包括三维激光扫描仪和计算机断层扫描(CT)扫描仪。

[0163] 矫正器设计系统106是基于数字牙齿模型104生成矫正器模型110(例如虚拟矫正器)的系统。在一些实施方式中,矫正器设计系统106包括计算设备,所述计算设备包括用户输入设备。矫正器设计系统106包括矫正器设计引擎108。矫正器设计引擎108可生成治疗计划,并基于传输至用于制造的矫正器制造系统112的该治疗计划生成矫正器模型110。如本文所使用的,术语“虚拟矫正器”是指以编码矫正器的大小、维度和结构的数字格式(例如作为CAD图或基于网格的文件例如.STL文件)进行描述和传输的矫正器模型。然而,本公开的实施方式不限于此,并且可以以任何合适的可获得的格式来描述和传输虚拟矫正器。

[0164] 矫正器模型110可包括牙科矫正器的一个或多个三维模型。在一些实施方式中,矫正器模型110包括用于患者的上部牙列的三维上部模型以及用于患者的下部牙列的三维下部模型。在一些实施方式中,矫正器模型110包括用于一系列的正畸矫治器的三维模型,所述正畸矫治器被配置成将患者的目标牙齿增量地移动至目标位置。在一些实施方式中,矫正器模型110由点云、多边形网格、参数模型或体素数据中的一个或多个表示。

[0165] 除矫正器模型110之外,矫正器设计引擎108还可生成其它矫正器设计数据。例如,矫正器设计引擎108还可生成包括患者的增量位置和目标牙齿位置的矫正器设计数据。在一些实施方式中,矫正器设计引擎108接着在患者治疗的稍后时间点访问该数据,例如以协助评价治疗进度、修改治疗计划或生成额外的矫正器模型。此外,矫正器设计引擎108还可生成包括关于结构元件的信息的矫正器设计数据,所述信息例如治疗过程中待结合至患者牙齿的一个或多个粘结附件的大小、形状、方向和位置。在一些实施方式中,将矫正器模型110成形为契合这些粘结附件(bonded attachment),以协助移动患者的一些牙齿。在一些实施方式中,由矫正器设计引擎108生成的矫正器设计数据本地存储在矫正器设计系统上或服务器116上,在未来与患者的预约期间可在此访问该数据。

[0166] 在一些实施方式中,矫正器设计引擎108将数字牙齿模型104分割为对应于患者的牙齿的部件模型,排齐该部件模型以生成治疗计划并且形成矫正器设计。在一些实施方式中,如下文进一步所述,这些步骤是自动化的。此外,在一些实施方式中,矫正器设计引擎108生成用户界面,用户可通过所述用户界面提供输入以控制所述步骤的至少一些。

[0167] 如上所述,矫正器设计引擎108可基于数字牙齿模型104中反映的牙齿的当前位置以及确定的目标牙齿位置来限定增量的牙齿位置。在一些实施方式中,增量的牙齿位置基于使用正畸治疗的物理模型进行的模拟。然后,矫正器设计引擎108可生成包括三维形状数据的矫正器模型110,所述三维形状数据代表处于适合于使用矫正器制造站2120进行制造的格式的用于至少一个增量的牙齿位置的正畸矫正器。

[0168] 尽管替代方案是可能的,矫正器设计引擎108通常包括计算机辅助设计(CAD)软件,该软件生成数字牙齿模型104和矫正器模型110中的一个或两者的图形显示,并允许操

作者与数字牙齿模型104和矫正器模型110中的一个或两者进行交互并对其进行操纵。

[0169] 矫正器设计引擎108还可包括数字工具,所述数字工具模拟实验室技术人员用来物理地计划治疗和设计牙科矫正器的工具。矫正器设计引擎108还可包括用于添加和/或修改矫正器设计的特征(例如环、凸起部、沟槽、柔性区、孔、附件等)的工具。

[0170] 一旦使用矫正器设计引擎108设计矫正器模型110,将矫正器模型110发送至在其中产生矫正器114的矫正器制造系统112。在一些实施方式中,生成了对应于多个增量的牙齿位置(例如前两个增量的牙齿位置)的多个矫正器模型110,并用于制造多个矫正器114。然后向患者给予用于增量的牙齿移动的多个连续阶段的多个矫正器。然后,患者将在随访预约期间接受用于额外的增量的牙齿移动的额外的矫正器。额外的矫正器可由原始的数字牙齿模型104生成,也可基于使用印模系统102在随访预约期间获取的更新的数字牙齿模型104生成。以此方式,系统100可允许在随访期间(例如当一颗或多颗牙齿比最初预期的移动更慢时)调整治疗计划和在治疗计划内的增量的牙齿位置。

[0171] 尽管替代方案是可能的,矫正器制造系统112通常包括一个或多个快速制造机。与传统的制造工艺相比,快速制造机在短时间内(例如少于20分钟、30分钟、1小时、2小时或4小时)生产诸如本文所述的牙科矫正器的物理部分。快速制造机的非限制性实例包括三维打印机,例如来自Rock Hill, South Carolina的3D Systems公司的打印机的ProJet线。快速制造机的另一实例是立体光刻设备。快速制造机的又一实例是数字光处理(DLP)快速原型系统,例如来自Dearborn, MI的EnvisionTEC公司的Perfactory系统。快速制造机的又一实例为铣削设备,例如计算机数控(CNC)铣削设备。在一些实施方式中,将矫正器制造系统112配置成接收处于立体光刻(.STL)文件格式的文件。在一些实施方式中,矫正器制造系统112包括铣削设备,该铣削设备用于铣削可放置在患者口中的生物相容的塑性材料。在这些实施方式中,矫正器114由生物相容的塑性材料铣削而成。

[0172] 印模系统102、矫正器设计引擎108、矫正器制造系统112和服务器116可以通过网络相互通信。网络118为电子通信网络。电子通信网络是一组计算设备以及计算设备之间的链路。网络中的计算设备使用链路来使网络中的计算设备之间能够通信。网络118可包括路由器、交换机、移动接入点、网桥、集线器、入侵检测设备、存储设备、独立服务器设备、刀片服务器设备、传感器、台式计算机、防火墙设备、便携式计算机、手持式计算机、移动电话和其它类型的计算设备。

[0173] 在一些实施方式中,网络118包括各种类型的链路。例如,网络118可包括有线链路和无线链路中的一个或两者,包括蓝牙、超宽带(UWB)、802.11、ZigBee和其它类型的无线链路。此外,在一些实施方式中,网络118以各种规模实施。例如,网络118可以实施为一个或多个局域网(LAN)、城域网、子网、广域网(例如因特网),或者可以以另一规模实施。

[0174] 图2为说明设计矫正器的示例的方法140的流程图。方法140由各种实施方式的矫正器设计引擎108执行。

[0175] 在操作142处,接收数字牙齿模型。在一些实施方式中,数字模型表示由印模系统102获取的患者牙列的印模位置。

[0176] 在操作144处,将数字牙齿模型分割为部件模型。例如,部件模型能够代表单个牙齿。在一些实施方式中,除将单个牙齿模型彼此分离开之外,还将部件模型与牙龈组织分离开。本文描述了用于分割数字牙齿模型的示例技术。

[0177] 在操作146处,对部件模型进行重新定位以生成患者牙齿的目标位置。例如,可对部件模型进行排齐。对部件模型进行排齐可包括闭合相邻牙齿之间的间隙。在一些实施方式中,生成用户界面,操作者可通过所述用户界面提供输入以至少部分地控制部件模型的重新定位。此外,在一些实施方式中,使用物理仿真或机器学习技术用于对部件模型进行重新定位。

[0178] 在操作148处,基于目标位置,需要时将结构元件添加至部件模型。结构元件的实例为粘结附件。在一些实施方式中,当部件模型在印模位置和目标位置之间移动超过阈值量时,将粘结附件添加至部件模型。此外,在一些实施方式中,基于特定类型的移动(例如超过阈值量的扭转)添加粘结附件。阈值可为对于所有部件模型统一的,也可基于牙齿类型或其它因素而变化。

[0179] 粘结附件(也称为扣)是粘结至患者的一颗或多颗牙齿表面的结构。在主动正畸治疗过程中,患者通常不可移除粘结附件。在一些实施方式中,粘结附件具有直的边缘并且具有正方形或矩形形状;然而,可使用粘结附件111的任何形状。粘结附件可粘结至患者牙齿的颊侧表面和舌侧表面中的一者或两者。

[0180] 在操作150处,生成部件模型的中间位置。中间位置代表牙齿在印模位置和目标位置之间的增量的移动。

[0181] 在操作152处,基于部件模型的中间位置生成矫正器设计。矫正器设计可包括一个或多个薄壳,所述薄壳被配置成契合患者牙列的部分。矫正器设计还可包括额外的元件,例如具有网格结构的柔性区域,薄壳之间的连接环以及封闭间隙的凸起部和沟槽装置。可基于部件模型的相对位置、在相关联的移动阶段期间发生的移动的类型或其它因素来添加额外的元件。

[0182] 在操作154处,将矫正器模型传输至制造系统。在一些实施方式中,将多个矫正器模型传输至制造系统。

[0183] 图3为示例的矫正器设计引擎108的示意图。在此实例中,矫正器设计引擎108包括模型分割引擎182、治疗计划引擎184、矫正器模型生成引擎186、用户界面引擎188和模型通信引擎190。

[0184] 模型分割引擎182将数字牙齿模型分割为部件模型。通过将数字牙齿模型的部分与数字牙齿模型的其余部分分开,来生成部件模型。在一些实施方式中,部件模型包括牙齿组织。此外在一些实施方式中,部件模型包括牙齿组织和牙龈组织。治疗计划引擎184生成治疗计划。在一些实施方式中,治疗计划引擎184可接收用户输入,以限定目标牙齿位置和治疗参数中的一个或多个。在一些实施方式中,治疗计划引擎184生成目标牙齿位置。此外,治疗计划引擎184可生成中间牙齿位置。矫正器模型生成引擎186基于部件模型和中间牙齿位置或目标牙齿位置来生成矫正器模型。用户界面引擎188生成用户界面,操作者可通过所述用户界面与矫正器设计引擎108的各方面进行交互并对其进行控制。模型通信引擎190接收并传输诸如数字牙齿模型和矫正器模型的模型。

[0185] 图4为分割数字牙齿模型的方法的示意图。方法230由各种实施方式的矫正器设计引擎108执行。例如,方法230可由模型分割引擎182执行。

[0186] 在操作232处,接收了表示患者牙列的印模位置的数字牙齿模型。可经由网络接收模型。也可从文件系统、数据库等接收模型。

[0187] 在操作234处,接收了确认患者牙齿的大致位置的数据。在一些实施方式中,经由用户界面接收位置,所述用户界面被配置成从用户接收确认牙齿的大致位置的输入。例如,用户界面可显示牙齿模型的图形表示,并且被配置成接收确认每个牙齿表面上的点的鼠标点击或触摸输入。

[0188] 在操作236处,从数字牙齿模型提取特征。例如,数字牙齿模型可表示为或转换为包括顶点和面的网格。在一些实施方式中,将每个顶点曲率的顶点方向平均曲率测量值计算为围绕该顶点的每对相邻小平面的平均的双平面角。然后,可将计算出的平均曲率用作牙齿与牙龈之间或每对相邻牙齿之间的分离边界的提示。更具体而言,在一些实施方式中,将具有大的负平均曲率值的顶点确认为潜在的边界顶点。在一些实施方式中,作为操作238的部分,在单个部件(牙齿)模型上而非组合的牙齿模型上执行操作236。

[0189] 然后,针对每个经确认的位置执行操作238。在一些实施方式中,针对多个经确认的位置同时执行操作238,例如使用分开的处理器或分开的处理器核。在一些实施方式中,在环内执行操作238,以在至少一些经确认的位置上顺序地执行操作238。

[0190] 操作238在对应于数字牙齿模型中的经确认的位置的牙齿上执行牙齿分割。在一些实施方式中,操作238基于流形空间变换来执行自动牙齿分割。尽管替代方案是可能的,但在此实例中,操作238包括操作240、242、244和246。

[0191] 在操作240处,对于经确认的位置选择候选顶点。例如,一些实施方式将与经确认的位置具有一定距离的顶点确认为牙齿的潜在部分。在一些实施方式中,通过查看与经定位的点具有有限的网格上测地距离(即,两个连续的定位点之间的距离)内的顶点来选择候选顶点。可使用扩大(从经确认的位置开始并伴随一定数量的迭代(iteration)或直至到达其相邻的经确认的位置)来进行选择。

[0192] 在操作242处,将经确认的候选3D顶点映射至2D笛卡尔空间中的点。在一些实施方式中,使用局部线性嵌入来执行所述映射。例如,局部线性嵌入可用于基于3D顶点之间的3D距离将经确认的候选3D顶点(在操作240处确认)映射至2D笛卡尔空间。在一些实施方式中,流形空间嵌入基于Hessian或Laplacian。

[0193] 在操作244处,找到最短的圆形路径。尽管称为圆形路径,该路径也可具有其它闭环形状。在一些实施方式中,对经映射的2D点进行极坐标变换。例如,使用经确认的位置的2D投影作为原点,对经2D投影的候选点进行极坐标变换。然后将所得极空间用坐标方格(grid)划分。对坐标方格上的每个交叉点分配曲率值,其可通过由操作240确认的顶点的Delaunay三角剖分上的2D笛卡尔空间中的插值(interpolation)来确定,或由2D笛卡尔空间中的预定数量的最近相邻点的曲率值确定。

[0194] 然后,在极空间中找到最短路径,使得当将路径转换回笛卡尔空间时路径被封闭。在一些实施方式中,使用动态编程来找到最短路径。在一些实施方式中,使用分枝定界法来找到最短路径。

[0195] 在操作246处,将经确认的路径内的顶点标记为对应于经确认的位置的牙齿的模型的部分。

[0196] 在操作248处,在全球上对标记进行改善。尽管替代方案是可能的,但在通过操作238处理每个经确认的位置后执行操作248。在一些实施方式中,在通过238处理所有经确认的位置前但在通过操作238处理相邻的经确认的位置的子集后执行操作248。

[0197] 操作248在全局上部分改善了牙齿,因为分别处理每个牙齿可能导致冲突。例如,可将某些顶点标记为两个相邻牙齿的部分。在一些实施方式中,将经分割的牙齿的改善视为概率图上的优化问题。分割后,将对所有点分配标记(可由牙齿编号表示的特定牙齿,或作为可由数字0表示的牙龈组织)。在一些实施方式中,将种子点集定义为在一定次数的侵蚀(例如5次)下具有相同标记的区域。在一些实施方式中,侵蚀使针对特定牙齿标记的网格区域的边界平滑。种子点集中的任何点将被固定至先前分配的标记。对于其它点,分配任何标记的概率是相同的。然后,在一些实施方式中,通过使用置信传播或图像分割来优化该问题,以获得最终的经改善的结果。

[0198] 图5为生成治疗计划的方法290的示意图。在一些实施方式中,方法290在通过分割数字牙齿模型(例如方法230的输出)而生成的部件模型上进行操作,以将部件模型排齐至目标处理后位置。方法290通过各种实施方式的矫正器设计引擎108执行。例如,方法290可由治疗计划引擎184执行。

[0199] 在操作292处,接收患者牙列的部件模型。可通过前述分割过程来生成部件模型。例如,可通过针对每个牙齿标记的每个顶点形成分开的网格,来生成部件模型。在一些实施方式中,从执行分割过程的另一计算设备(例如云服务器)接收部件模型。部件模型也可从数据库、文件系统或其它处接收。

[0200] 在操作294处,根据治疗计划对部件模型进行重新定位,以确定部件模型的目标治疗位置。在一些实施方式中,基于经由用户界面接收的输入来对部件模型进行重新定位。在一些实施方式中,使用物理仿真引擎来对部件模型进行重新定位。例如,可使用引起牙齿的位置彼此更靠近的移动的吸引力来使牙齿成模。也可将模型视为不能相交的实体模型(例如它们在碰撞时会相互反弹)。在一些实施方式中,使用机器学习过程训练的模型来对部件模型进行重新定位。机器学习过程可使用多组输入牙齿模型和所得目标牙齿模型(例如经排齐的牙齿模型)来训练模型。此外,在一些实施方式中,基于牙齿的排齐,对经排齐的牙齿模型自动生成评分。一些实施方式在训练机器学习模型中使用评分。此外,一些实施方式反复对牙齿进行重新定位以优化评分。此外,一些实施方式包括与允许的移动类型有关的规则。

[0201] 在操作296处,基于部件模型从印模位置至目标治疗位置的位置变化,将结构元件添加至部件模型。示例的结构元件为粘结附件。粘结附件可具有多种形状,例如矩形。粘结附件在牙齿上提供了额外的结构,可将牙科矫正器的内部成型以契合该结构。在一些实施方式中,将部件模型的移动量和移动类型(例如扭转或挤出)与阈值进行比较,以确定是否应添加粘结附件。因为将粘结附件和其它结构元件添加至部件模型,从而使得由部件模型构建的矫正器模型将契合所添加的结构元件。

[0202] 在一些实施方式中,呈现了用户界面,用户可通过所述用户界面确认或调整所添加的结构元件的位置。如果将粘结附件添加至部件模型,则将向用户呈现需在特定位置处将粘结附件添加至相应牙齿的指示。例如,在一些实施方式中,可将牙科矫正器用作粘结托槽来引导粘合附件的放置。

[0203] 在操作298处,确定部件模型的中间位置。中间位置对应于所印模的牙齿的初始位置与目标牙齿位置之间的移动阶段。在一些实施方式中,将中间位置确定为移动路径中的关键帧。在一些实施方式中,通过在目标位置和初始位置之间进行插入来确定移动路径。此

外,在一些实施方式中,使用与关于在操作294中对部件模型进行重新定位所讨论的技术类似的技术来确定移动路径。在一些实施方式中,基于牙齿的移动阈值来确定中间位置(例如牙齿沿移动路径重新定位,直至一颗牙齿以阈值量移动)。

[0204] 在操作300处,存储对应于部件模型的中间位置和治疗位置的数据。在一些实施方式中,存储了关于治疗计划的额外信息,例如关于已添加的任何结构元件的位置和类型的信息。

[0205] 图6为生成矫正器模型的方法340的示意图。在一些实施方式中,方法340基于根据中间位置或目标治疗位置之一定位的部件模型生成矫正器模型。方法340由各种实施方式的矫正器设计引擎108执行。例如,方法340可由矫正器模型生成引擎186执行。

[0206] 在操作342处,将部件模型定位于矫正器的目标位置。例如,目标位置可为由方法290确定的中间位置或由方法290确定的目标治疗位置中的任一者。对部件模型进行重新定位可包括改变部件模型的位置和部件模型的方向中的一个或两者。

[0207] 在操作344处,对经定位的部件模型的至少一部分进行偏移以生成矫正器模型的内部部分。例如,可将0.1mm和0.5mm之间的内部偏移施加于经定位的部件模型以生成内部表面。如上所述,在一些实施方式中,部件模型包括额外的结构元件,例如粘结附件。在这些实施方式中,内部部分也在额外的结构元件上偏移。

[0208] 在操作346处,基于经定位的部件模型来生成矫正器模型的外部部分。在一些实施方式中,通过使部件模型以大于内部偏移量(例如0.1mm-0.5mm)的外部偏移量偏移来生成外部部分。在一些实施方式中,将内表面偏移矫正器的期望厚度。厚度可经由默认值、用户输入或基于治疗计划的特性(例如牙齿被移动的程度)来确定。

[0209] 在操作348处,将内部部分和外部部分接合以形成部件矫正器部分。在一些实施方式中,内表面和外表面通过形成连接表面边缘的面而接合。在一些实施方式中,在接合之前,将内表面和外表面中的一个或两者的边缘进行平滑。以此方式,可增强所得矫正器的美感和穿戴者的舒适性。

[0210] 在操作350处,将部件矫正器部分接合。在一些实施方式中,通过在相邻的矫正器部分之间生成连接结构来将部件模型接合。例如,连接结构可包括环结构。连接结构的另一实例为网格。连接结构还可包括孔或管,通过所述孔或管可放置连接线。在一些实施方式中,使用单独的部件矫正器部分的联合将部件矫正器部分至少部分地接合。在一些实施方式中,并非所有的部件矫正器部分都被接合作为连接的模型。例如,如果相邻部件模型之间的间隙超过预定的阈值(例如由于缺少的牙齿),可将部件矫正器部分在间隙的侧面上接合成多个不相交的矫正器模型。如下面进一步描述的,可将凸起部和沟槽装置添加至分开的矫正器模型,以有助于将间隙闭合。

[0211] 在操作352处,基于治疗计划将矫正器特征添加至矫正器。例如,一些实施方式包括凸起部和沟槽装置,以有助于闭合牙齿之间的间隙。可将凸起部的模型添加至矫正器模型的部分,并且可将沟槽添加至矫正器模型的分离的部分。可基于期望的牙齿移动,将凸起部和沟槽的形状和定位确定为治疗计划的部分。矫正器特征的另一实例包括图案化区域,其可允许一个或多个方向上的额外的柔性。可基于期望的牙齿移动类型来添加图案化区域。矫正器特征的另一实例为用于粘结附件或添加至部件模型的其它结构元件的接收结构。例如,可将预先限定的结构或通过参数限定的结构接合至矫正器,以与粘结附件相互作用。

用。与使用偏移生成的内表面相比,该增加的结构可更精确地契合粘结附件。除所添加的结构外,一些实施方式还包括被配置成接收粘结附件的孔或凹部。一些实施方式不包括任何额外的矫正器特征,并且在一些实施方式中,所有矫正器中不包括额外的矫正器特征。

[0212] 在操作354处,存储矫正器模型。在一些实施方式中,针对患者牙齿的目标治疗位置和中间位置中的一些或全部,生成并存储多个模型。矫正器模型可本地存储或传输至服务器以用于存储。

[0213] 图7为示例的矫正器制造系统410的示意图。矫正器制造系统410为矫正器制造系统112的实例。在该实例中,矫正器制造系统410包括快速制造机412、制造机控制系统414以及制造后加工系统416。尽管在该图中被示为分开的部件,但在一些实施方式中,制造机控制系统414为快速制造机412的部件。

[0214] 如上所述,快速制造机412基于计算机生成的模型来产生三维物理零件。快速制造机412的实例包括但不限于三维打印机、立体光刻设备、数字光处理(DLP)快速原型系统和计算机数控(CNC)铣削设备。

[0215] 制造机控制系统414基于所接收的计算机模型控制快速制造机412的操作以生成物理零件。在一些实施方式中,制造机控制系统414将所接收的计算机模型转换为制造机控制系统414的一系列指令。

[0216] 加工后处理系统416处理由快速制造机412生产的零件。例如,加工后处理系统416可包括固化后UV炉,该炉用于处理在至少一些实施方式中制造的零件。

[0217] 图8为控制矫正器模型的制造的方法460的示意图。方法460由各种实施方式的制造机控制系统414执行。

[0218] 在操作462处,接收矫正器模型。例如,可从矫正器设计系统接收矫正器模型。

[0219] 在操作464处,对矫正器模型进行定向以用于制造。在一些实施方式中,将矫正器模型进行定向以在制造期间将高度最小化。例如,可将矫正器模型进行定向以与模型的咬合表面大致平行。在一些实施方式中,可将矫正器模型进行定向以使得内表面面向上。

[0220] 在操作466处,将支撑结构添加至矫正器模型。可添加支撑结构以在制造过程中提供支撑。在一些实施方式中,将支撑结构添加在矫正器模型中的尖端位置处或附近。在一些实施方式中,将支撑结构添加在对应于矫正器的其它结构元件的位置处。一些实施方式还基于对矫正器模型的几何学特性进行分析来确定支撑结构的位置。

[0221] 在操作468处,对于经支撑的、定向的矫正器模型生成层图像。在一些实施方式中,层图像是通过以对应于将在制造中使用的层深度的间隔将水平面与矫正器模型相交而生成的矫正器模型的横截面。在一些实施方式中,图像是黑白的。矫正器模型内的横截面的部分被着色为第一颜色(例如白色),并且模型外部的部分被着色为第二颜色(例如黑色)。一些实施方式使用额外的或不同的颜色来生成图像(例如用以指示支撑部分)。

[0222] 在操作470处,将层图像传输至快速制造机以进行制造。层图像可顺序地或成组地传输至快速制造机。在一些实施方式中,将额外的指令与图像一起传输至快速制造机。

[0223] 图9为示例的快速制造机510的示意性截面图。快速制造机510是快速制造机412的实例。在该实例中,快速制造机510包括由水平面516分隔开的下部壳体512和上部屏蔽结构514。快速制造机510还包括投影仪518,投影仪518设置在下部壳体512内且通过表面516中的窗口520定向至投射图像。在一些实施方式中,投影仪518是发射紫外光的数字光投影仪。

窗口520可由允许提供投影仪发射的紫外光穿过的透明塑性材料形成。上部屏蔽结构514可由防止一些或全部紫外光穿过的塑性材料形成。

[0224] 窗口520可由如下的材料形成,所述材料与聚合物前体溶液的成分实质上不具有化学反应性、相对于聚合物前体溶液的成分具有低的或最小程度的吸收和吸附、并且具有低的或最小程度的对经固化的聚合物的粘附。如本文所使用的,术语“不具有化学反应性的”是指由于此类反应的热力学和/或动力学不利性,在溶液成分与窗口之间缺乏或有限量的形成键的相互作用。缺乏(或有限量的)的形成键的反应和分子间反应以及对经固化的聚合物的低程度的粘附(例如缺乏分子间吸引力)可有助于在每一层沉积后更容易地除去经固化的聚合物。如本文所述,只要窗材料是UV透光的、与聚合物前体溶液不具有化学反应性并且对聚合物具有低的粘附,其不受特别限制。在一些实施方式中,用于形成窗口520的透明塑性材料可能能够允许氧扩散至聚合物前体溶液中,从而使得氧能够在与窗直接相邻(例如在几微米内)的溶液体积中充当聚合抑制剂,从而减少了将印刷层与窗分离所需的时间和力,并且提高了印刷速度。实质上不具有化学反应性的塑性材料的非限制性实例可包括聚甲基戊烯(例如由Mitsui Chemicals制造作为TPX™的聚(4-甲基戊烯-1))和聚四氟乙烯(PTFE,例如由Chemours制造的Teflon™AF 1600、2400以及它们的混合物)。

[0225] 快速制造机510还包括设置在窗520上方并被配置成含有液体构建材料524的储库522。快速制造机510还包括具有可移动臂528(其升高和降低构建表面530)的支撑结构526。例如,可移动臂528可将构建表面从上部位置P1移动至下部位置P2。

[0226] 在操作期间,快速制造机510将反复引起可移动臂528在液体构建材料524内上下移动。例如,构建臂可移动至液体构建材料524中的位置,在构建表面530下方留下液体构建材料524的薄层。然后,经由投影仪518通过窗520投射图像。由投影仪518发射的紫外光引起构建材料的薄层固化为附着至构建表面530的固体。然后,可移动臂524向上移动,引起构建表面530远离窗口520移动,从而使经固化的固体从窗520的表面分离。此后,用降低构建表面530的可移动臂528重复该过程,以便在附着至构建表面530的经固化的固体下方留下液体构建材料524的薄层。然后,可投射新图像以将另一层添加至经固化的固体。在一些实施方式中,在连续的迭代期间,可移动臂528在降低阶段期间将构建表面530定位在渐进地升高的位置。可以通过诸如50或100微米的层厚度对这些渐进地升高的位置进行偏移。在至少一些实施方式中,除升高和降低外,构建表面530没有额外的移动或运动(倾覆或滑动)。有利的是,与需要构建平台的倾斜的构建过程相比,此构建过程更简单且需要更少的机械部件。与需要倾覆、滑动或其它额外移动以将固体部分与窗520分离的构建过程相比,由于在构建过程中具有较少的移动,本文所述的过程可更快地构建零件。在一些实施方式中,对矫治器模型进行定位或设计,以允许仅通过上下移动(即与需要倾斜或滑动运动以与构建窗口分离的零件不同)而与窗520分离。

[0227] 图10示出了由用户界面引擎188的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕550。在该实例中,示出了数字牙齿模型,例如数字牙齿模型104。此外,界面包括关于患者的与数字牙齿模型相关的各种信息以及用于与患者互动并为患者计划治疗的控件。

[0228] 图11示出了由用户界面引擎188的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕590。在该实例中,示出了数字牙齿模型,例如数字牙齿模型104。在该实例中,将模型分开以显示出上牙弓和下牙弓两者的咬合视图。此外,该界面包括用于确认牙齿在牙弓上的大致位置的

工具。这些工具可用于分割数字牙齿模型。例如，用户可能能够通过点击、指点、拖动或其它输入将黄色球(yellow sphere)定位在每个牙齿上。

[0229] 图12示出了由用户界面引擎188的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕630。在该实例中，从数字牙齿模型生成多个部件模型的实例。在该实例中，部件模型对应于从数字牙齿模型分割出的牙齿，并且将数字牙齿模型的其余部分显示为牙龈组织。在该实例中，指示物(例如红线)在邻间区域中示出，以指示模型被分割的位置。在一些实施方式中，用户界面包括各种工具以修改模型的分割。

[0230] 图13A示出了示例的用户界面屏幕670，并且图13B示出了由用户界面引擎188的一些实施方式生成的示例的用户界面屏幕710。在该实例中，示出了经分割的模型，并且提供了用于计划治疗的工具。在此实例中，示出了用于改变与患者的上部中切牙相关的部件的位置和方向的界面控件。图13A示出了关于上部左侧中切牙的工具，而图13B示出了关于上部右侧中切牙的工具。

[0231] 图14为可由系统100的各种实施方式制造的牙科矫正器750的示意性实例。在该实例中，牙科矫正器750为正畸矫治器。在一些实施方式中，牙科矫正器750包括被成形为契合患者牙列的薄壳。

[0232] 图15是可由系统100的各种实施方式制造的牙科矫正器790的示意性实例。在该实例中，牙科矫正器790是具有由环连接的分开的薄壳部分的正畸矫治器。在一些实施方式中，将环偏置为远离患者的牙龈组织。在一些实施方式中，偏置的量基于由矫正器推动的运动的性质来确定(例如如果牙齿被扭转，则环可被偏置为更远离牙龈组织，以避免疼痛地撞击在组织上)。薄壳部分还包括孔，以契合粘结附件。

[0233] 图16是可由系统100的实施方式制造的牙科矫正器830的示意性实例。在该实例中，牙科矫正器830是包括实心薄壳部分和图案化的薄壳部分的正畸矫治器。图案化的薄壳部分以更深的阴影示出，并且可允许一个或多个方向上的更大的柔性。

[0234] 图17A是可由系统100的各种实施方式制造的牙科矫正器部件870的示意性实例。图17B是可由系统100的各种实施方式制造的牙科矫正器部件910的示意性实例。在该实例中，牙科矫正器部件870包括沿后部方向延伸并且被配置成与牙科矫正器部件910的沟槽匹配的凸起部。该凸起部-沟槽装置可用于闭合患者的牙列中的间隙。

[0235] 图18说明了可用于实施本公开的方面的计算设备1170的示例的体系结构，包括本文所述的多个计算设备中的任何一个，诸如矫正器设计系统106、矫正器制造系统112、印模系统102的计算设备或可在各种可能的实施方式中利用的任何其它计算设备。

[0236] 可将图18所示的计算设备用于执行本文所述的操作系统、应用程序和软件模块(包括软件引擎)。

[0237] 在一些实施方式中，计算设备1170包括至少一个处理设备1180，例如中央处理单元(CPU)。各种处理设备可从各种制造商(例如英特尔或Advanced Micro Devices)获得。在该实例中，计算设备1170还包括系统存储器1182和系统总线1184，该系统总线1184将包括系统存储器1182的各种系统部件耦合至处理设备1180。系统总线1184是任何数量类型的总线结构中的一种，该总线结构包括存储器总线或存储器控制器、外围总线、以及使用各种总线体系结构中的任一种的本地总线。

[0238] 适合于计算设备1170的计算设备的实例包括台式计算机、便携式计算机、平板计

算机、移动计算设备(例如智能电话、或 iPod®或 iPad®移动数字设备或其它移动设备)或被配置成处理数字指令的其它设备。

[0239] 系统存储器1182包括只读存储器1186和随机存取存储器1188。基本输入/输出系统1190通常存储在只读存储器1186中,该基本输入/输出系统1190包含例如在启动期间用于在计算设备1170内传送信息的基本例程。

[0240] 在一些实施方式中,计算设备1170还包括辅助存储设备1192,例如硬盘驱动器,以用于存储数字数据。辅助存储设备1192通过辅助存储接口1194连接至系统总线1184。辅助存储设备1192及其相关联的计算机可读介质向计算设备1170提供计算机可读指令(包括应用程序和程序模块)、数据结构和其它数据的非易失性存储。

[0241] 尽管本文描述的示例的环境采用硬盘驱动器作为辅助存储设备,但在其它实施方式中使用其它类型的计算机可读存储介质。这些其它类型的计算机可读存储介质的实例包括盒式磁带、闪存卡、数字视频盘、伯努利录音带盒、光盘只读存储器、数字通用盘只读存储器、随机存取存储器或只读存储器。一些实施方式包括非暂时性介质。此外,此类计算机可读存储介质可包括本地存储或基于云的存储。

[0242] 可将多个程序模块存储在辅助存储设备1192或系统存储器1182中,包括操作系统1196、一个或多个应用程序1198、其它程序模块1270(例如本文所述的软件引擎)和程序数据1272。计算设备1170可利用任何合适的操作系统,例如微软Windows™、谷歌Chrome™OS、苹果OS、Unix或Linux及其变体以及适于计算设备的任何其它操作系统。其它实例可包括微软、谷歌或苹果操作系统,或者在平板计算设备中使用的任何其它合适的操作系统。

[0243] 在一些实施方式中,用户通过一个或多个输入设备1274向计算设备1170提供输入。输入设备1274的实例包括键盘1276、鼠标1278、麦克风1280和触摸传感器1282(诸如触摸板或触敏显示器)。其它实施例包括其它输入设备1274。输入设备经常通过耦合到系统总线1184的输入/输出接口1284而连接到处理设备1180。这些输入设备1274可通过任何数量的输入/输出接口(例如并行端口、串行端口、游戏端口或通用串行总线)而连接。在一些可能的实施例中,输入设备与接口1284之间的无线通信也是可能的,并且包括红外、BLUETOOTH®无线技术、802.11a/b/g/n、蜂窝、超宽带(UWB)、ZigBee或其它射频通信系统。

[0244] 在该示例的实施方式中,显示设备1286(例如监视器、液晶显示设备、投影仪或触敏显示设备)也经由接口(例如视频适配器1288)而连接至系统总线1184。除显示设备1286外,计算设备1170可包括各种其它外围设备(未示出),例如扬声器或打印机。

[0245] 当在局域网环境或广域网环境(例如因特网)中使用,计算设备1170通常通过网络接口1290(例如以太网接口)而连接至网络。其它可能的实施方式使用其它通信设备。例如,计算设备1170的一些实施方式包括用于通过网络进行通信的调制解调器。

[0246] 计算设备1170通常包括至少一些形式的计算机可读介质。计算机可读介质包括可由计算设备1170访问的任何可获得的介质。例如,计算机可读介质包括计算机可读存储介质和计算机可读通信介质。

[0247] 计算机可读存储介质包括在任何设备中实施的易失性和非易失性、可移动和不可移动的介质,该任何设备被配置成存储信息,例如计算机可读指令、数据结构、程序模块或其它数据。计算机可读存储介质包括但不限于随机存取存储器、只读存储器、电可擦除的可

编程只读存储器、闪存或其它存储技术、光盘只读存储器、数字通用盘或其它光存储器、盒式磁带、磁带、磁盘存储器或其它磁存储设备,或可用于存储期望的信息且可由计算设备1170访问的任何其它介质。

[0248] 计算机可读通信介质通常体现为计算机可读指令、数据结构、程序模块或经调制的数据信号(如载波或其它传输机制)中的其它数据,并且包括任何信息传递介质。术语“经调制的数据信号”是指以对信号中的信息进行编码的方式来设置或改变其特性中的一个或多个的信号。例如,计算机可读通信介质包括有线介质(例如有线网络或直接有线连接)和无线介质(例如声学、射频、红外和其它无线介质)。上述任一者的组合也包括在计算机可读介质的范围内。

[0249] 图18所示的计算设备也是可编程电子器件的实例,所述可编程电子器件可包括一个或多个此类计算设备,并且当包括多个计算设备时,此类计算设备可与适合的数据通信网络耦合在一起,以便共同执行本文公开的各种功能、方法或操作。

[0250] 根据本公开的一个或多个实施方式,制造正畸矫正器(例如正畸矫治器)的方法包括:向快速制造机提供聚合物前体溶液,并且根据矫正器模型制造正畸矫治器。

[0251] 聚合物前体溶液可与本文有关正畸矫治器描述的相同。在一些实施方式中,聚合物前体溶液例如可包含单体或低聚体、UV活化的催化剂以及封闭剂。单体或低聚体、催化剂和封闭剂的量可与本文有关正畸矫治器描述的相同。在一些实施方式中,聚合物前体溶液可形成烯烃聚合物,从而使得正畸矫正器由烯烃聚合物形成。

[0252] 在一些实施方式中,可通过开环歧化聚合(ROMP)形成烯烃聚合物。例如,可选择或配置聚合物前体溶液以经由ROMP形成聚合物。在一些实施方式中,可通过经UV活化的ROMP或PLOMP形成烯烃聚合物。在一些实施方式中,催化剂可为Grubbs型的经UV活化的烯烃歧化催化剂。在一些实施方式中,如本文所述,当催化剂为Grubbs型的经UV活化的烯烃歧化催化剂时,可通过使用含烯烃的淬灭剂来控制UV活化。在一些实施方式中,含烯烃的淬灭剂可具有由式1表示的结构,并且例如可为乙基乙烯基醚。

[0253] 在一些实施方式中,当将聚合物前体溶液配置为经由ROMP(例如经UV活化的ROMP)形成聚合物时,单体或低聚体可包含1,5-环辛二烯(COD)和5-亚乙基-2-降冰片烯的混合物。在一些实施方式中,单体或低聚体可包含COD和二环戊二烯的混合物。在一些实施方式中,单体或低聚体可包含COD、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯或它们的任何混合物。例如,单体或低聚体可单独包含COD、二环戊二烯和5-亚乙基-2-降冰片烯中的任一种。

[0254] 用于形成烯烃聚合物和/或烯烃聚合物前体溶液的反应条件可与本文所述相同,例如关于反应物、反应时间、氛围、溶剂和条件。

[0255] 根据矫正器模型制造正畸矫治器可与本文有关方法140、230、290、340和460描述的相同。例如,快速制造机可为与元件112和510有关的本文所述的立体光刻系统、3D打印机、或CNC铣削设备。矫正器模型可与本文关于元件110描述的相同。

[0256] 此外,在一些实施方式中,矫正器模型可根据如下进行设计:名称为“Tooth positioning appliance with curved interconnecting elements”的美国专利申请No.14/566,474、名称为“Tooth-positioning applicane for closing spaces”的美国专利申请No.14/645,622以及名称为“Tooth-positioning applicane,systems and methods of producing and using the same”的美国专利申请No.15/260,026,将其中各自的全部

内容以引用的形式并入本文。牙齿相容的烯烃聚合物用于制造根据本公开的实施方案的正畸矫治器的用途连同根据这些公开描述的设计和结构特征提供了具有改善的材料性能和功效的正畸矫治器。

[0257] 此外,在本公开的一些实施方式中,另外的制造方法使用本文所述的烯烃聚合物来产生非牙科设备和/或矫正器。例如,尽管以上描述详述了使用所述聚合物用于生产牙科设备和矫正器的另外的制造方法,另外的制造方法可采用所述聚合物前体溶液以选择性地形成处于任何期望的形状的烯烃聚合物,从而生产用于任何目的(牙科或其它)的设备和/或矫正器。根据一些实施方式,此类方法采用聚合物前体溶液,所述聚合物前体溶液包含一种或多种本文所述的封闭剂、UV吸收剂、淬灭剂等,以使得能够经由也如本文所述的例如光刻或3D打印进行快速原型。形成用于此类一般的另外的制造的烯烃聚合物和/或烯烃聚合物前体溶液的反应条件(例如反应物、反应时间、氛围、溶剂和条件)可与上文所述的反应条件(例如关于制造本文所述的正畸矫正器的方法)相似。封闭剂或UV光吸收剂也可与上述相同。

[0258] 实施例

[0259] 以下实施例仅用于说明的目的而提供,并且不限制本发明的实施方式的范围。

[0260] 实施例1

[0261] 在无氧氛围条件下,通过混合COD和Grubbs型催化剂、允许COD聚合约5秒至约1分钟、然后将乙基乙烯基醚添加至混合物以便将催化剂转化为经UV活化的催化剂,制备聚合物前体溶液。在对初始的COD衍生的聚合物进行超声处理并在真空下除去挥发性副产物后,将所得的反应组合物溶于5-亚乙基-2-降冰片烯中。将反应组合物进一步与封闭剂混合以产生聚合物前体溶液,然后将聚合物前体溶液置于快速原型机中。在快速原型机内用UV光照射聚合物前体溶液,以直接制造3D虚拟矫正器的一系列2D横截面,从而产生3D正畸矫治器。

[0262] 已描述了多个实施方式。然而将理解的是,可在不背离本说明书后随的权利要求中限定的本发明的精神和范围以及它们的等同物的情况下进行各种修改。例如,尽管可能已经以单数形式描述了某种组成部分,即“一种”聚合物、“一种”矫治器等,根据本公开可以以任何组合使用这些组成部分中的一个或多个。

[0263] 另外,图中描绘的逻辑流程不需要示出的特定顺序或连续顺序来实现期望的结果。此外,可向所述流程提供其它步骤或从中移除步骤,并且可向所述系统添加其它组成部分或从中移除其它组成部分。

[0264] 同样,尽管某些实施方式已被描述为“包含”或“包括”指定的组成部分,但“基本上由所列出的组成部分组成”或“由所列出的组成部分组成”的实施方式也在本公开的范围。例如,尽管本发明的实施方式被描述为包括向快速制造机提供聚合物前体溶液以及根据矫正器模型制造正畸矫治器,基本上由这些动作组成或由这些动作组成的实施方式也在本公开的范围。因此,制造正畸矫治器的方法可基本上包括:向快速制造机提供聚合物前体溶液以及根据矫正器模型制造正畸矫治器。在这一上下文中,“基本上由...组成”意为任何额外的组成部分或工艺动作不会实质性地影响由该方法生产的产品的特性或性能。

[0265] 如本文使用的,除非另外明确指出,所有数字(例如表示值、范围、量或百分比的数字)均可被读作如同冠以单词“约”,即使该术语没有明确出现。此外,单词“约”被用作近似

性的术语而非程度的术语,并且反映了与具有本公开所属领域的普通技术人员所理解的所有的与测量、有效数字和互换性相关的变化的边缘 (penumbra)。本文叙述的任何数值范围旨在包括归入其中的所有子范围。复数形式涵盖单数形式,反之亦然。例如,尽管本公开内容可描述“一种”单体或“一种”低聚体,可使用此类单体或低聚体的混合物。当给出范围时,可在本公开的范围对所述范围的任何端点和/或所述范围内的数字进行组合。除非相反地指明,术语“包含”和类似术语意为“包含但不限于”。此外,如本文所使用的,术语“基本上”和“几乎”被用作近似性的术语而非程度的术语,并且旨在考虑络合物和组合物的各种参数的测量或评估中(例如在各种组成部分的物理或化学性质的描述以及在各种组成部分的量的描述中)的正常变化和偏差。

[0266] 尽管本文阐述的数值范围和参数可为近似值,尽可能精确地报告了实例中阐述的数值。然而,任何数值都固有地含有某些误差,所述误差必然由它们各自的测试测量中发现的标准偏差引起。在本说明书和权利要求中使用的词语“包括”及其变化形式不会将本公开限制为排除任何变化或附加。

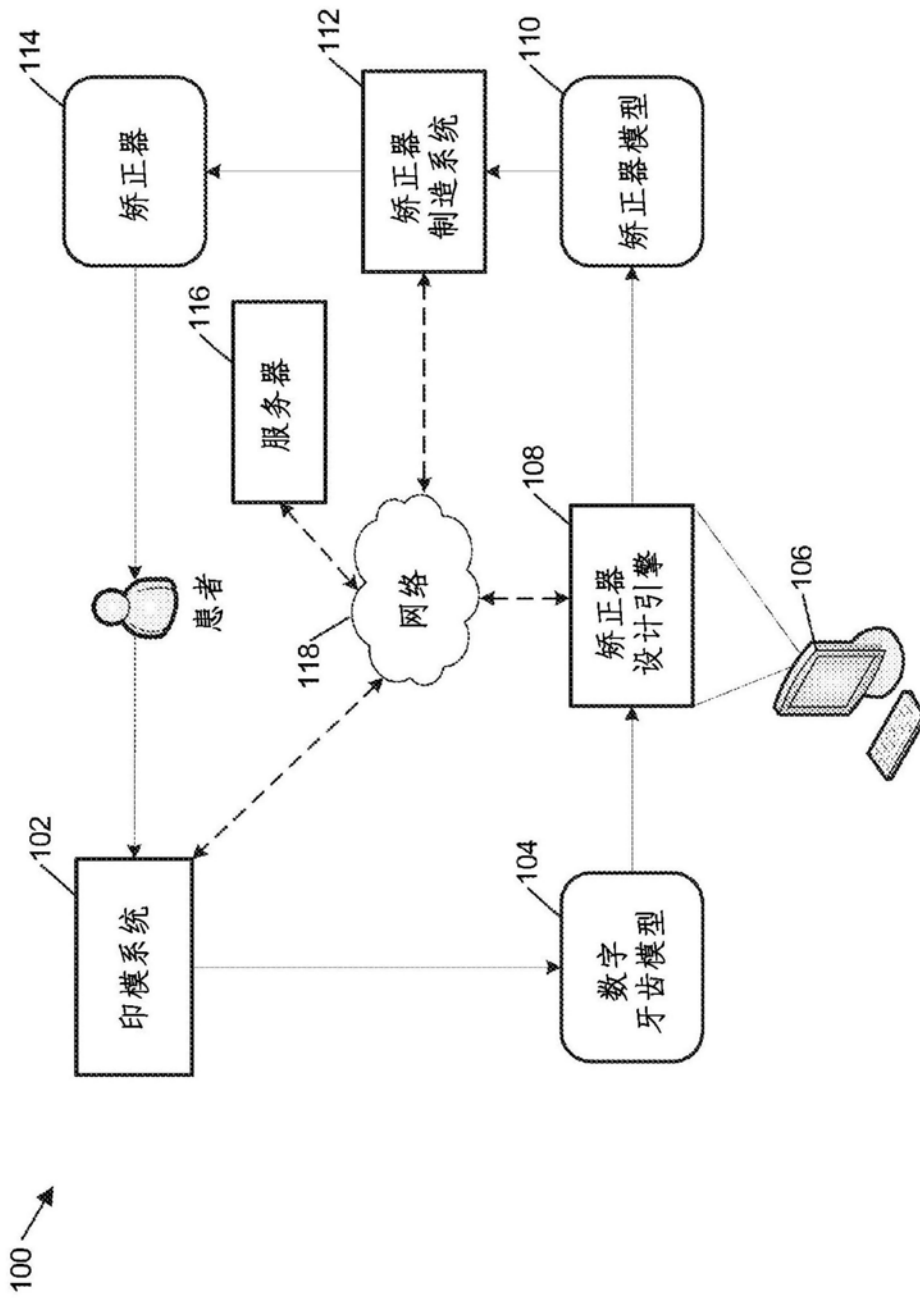


图1

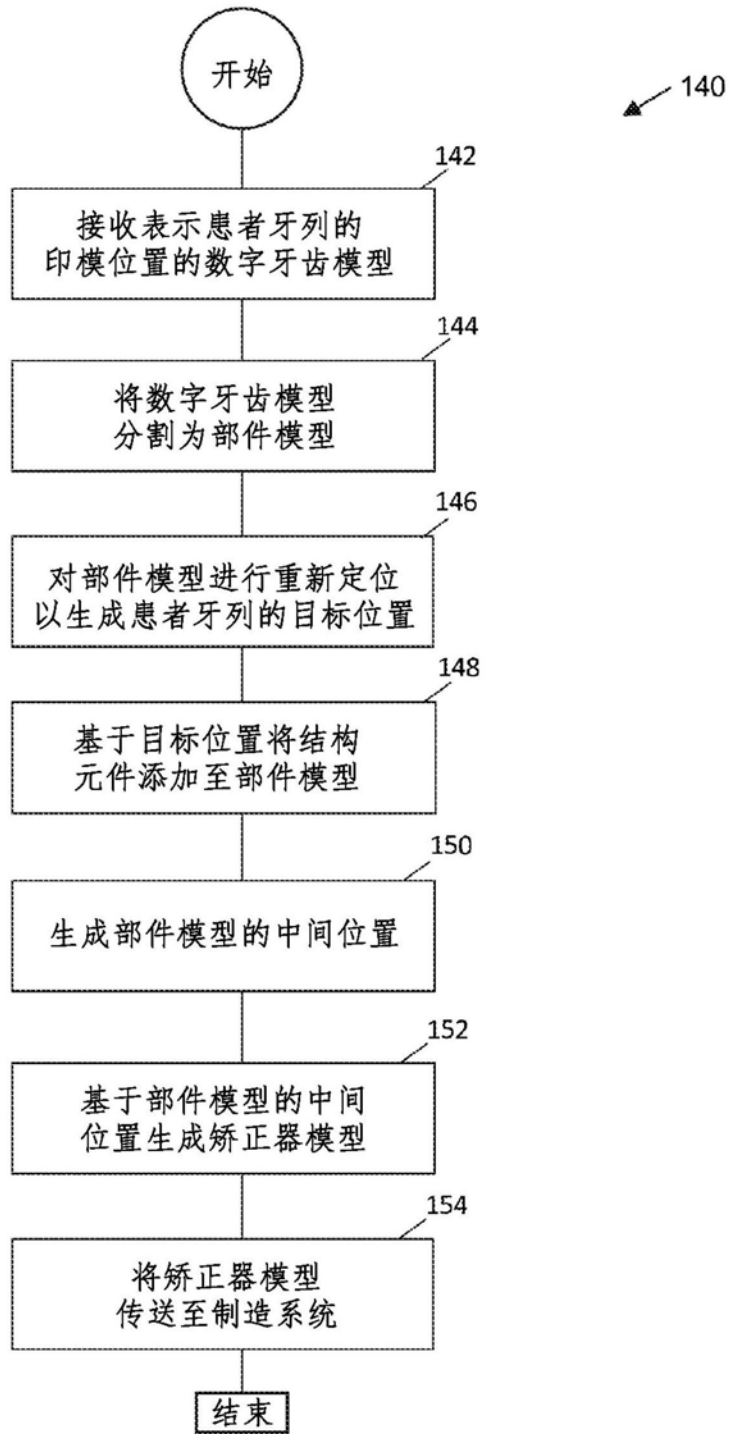


图2

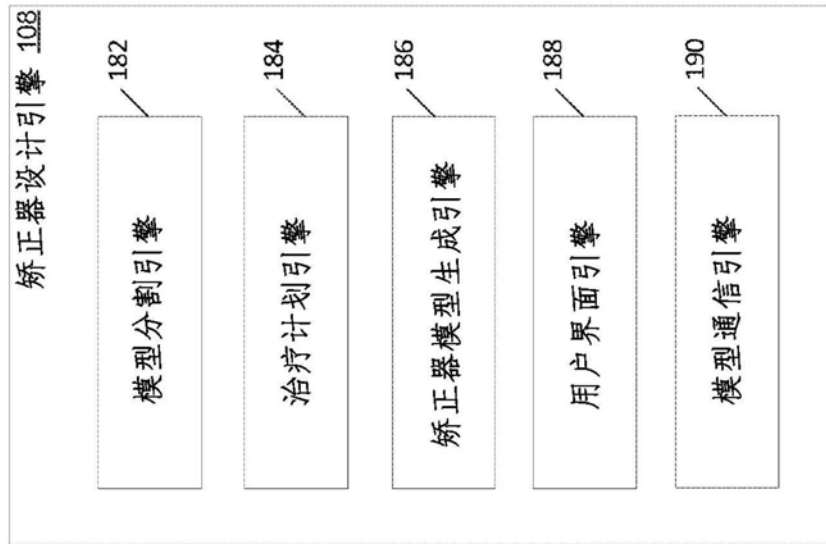


图3

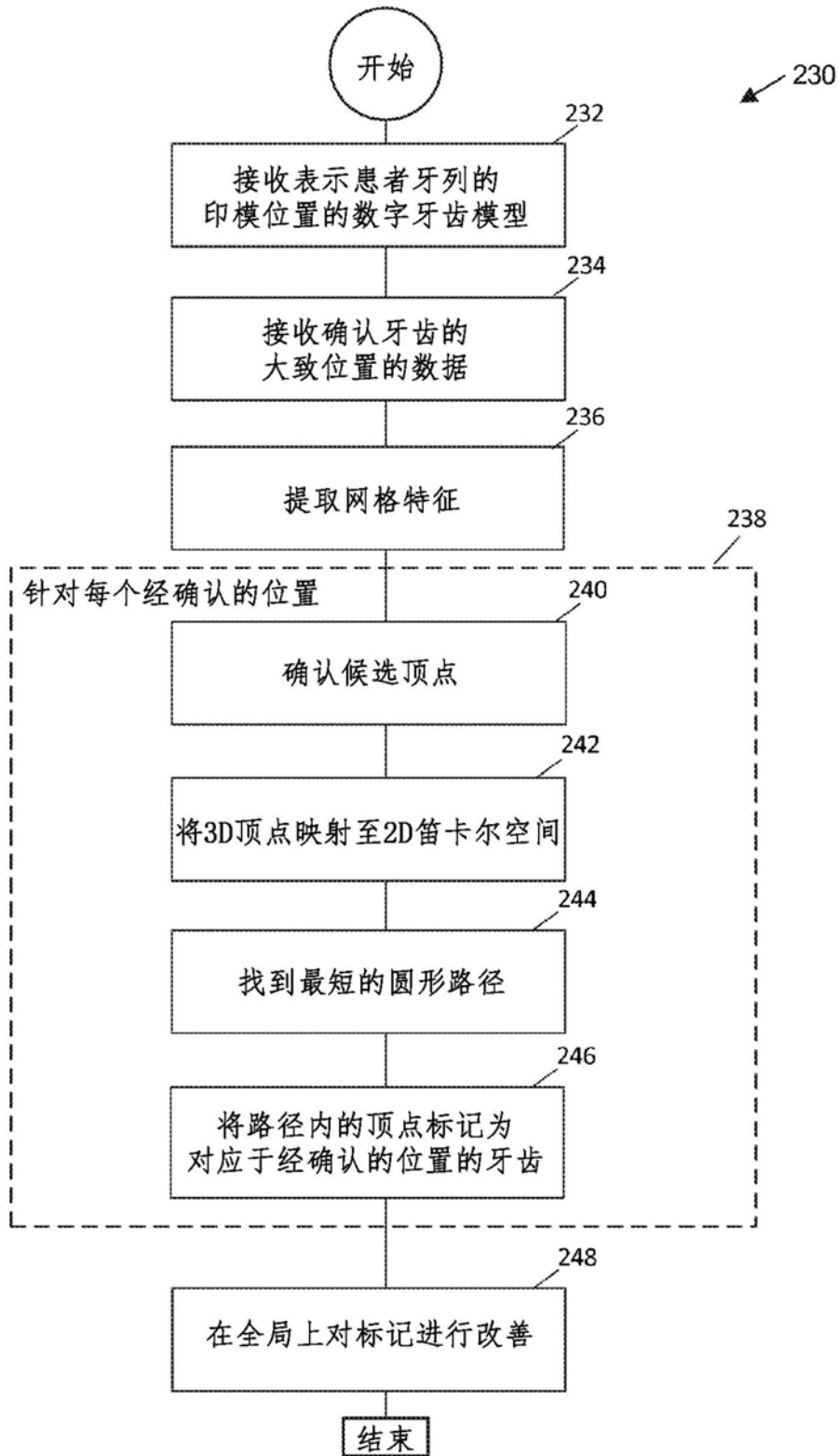


图4

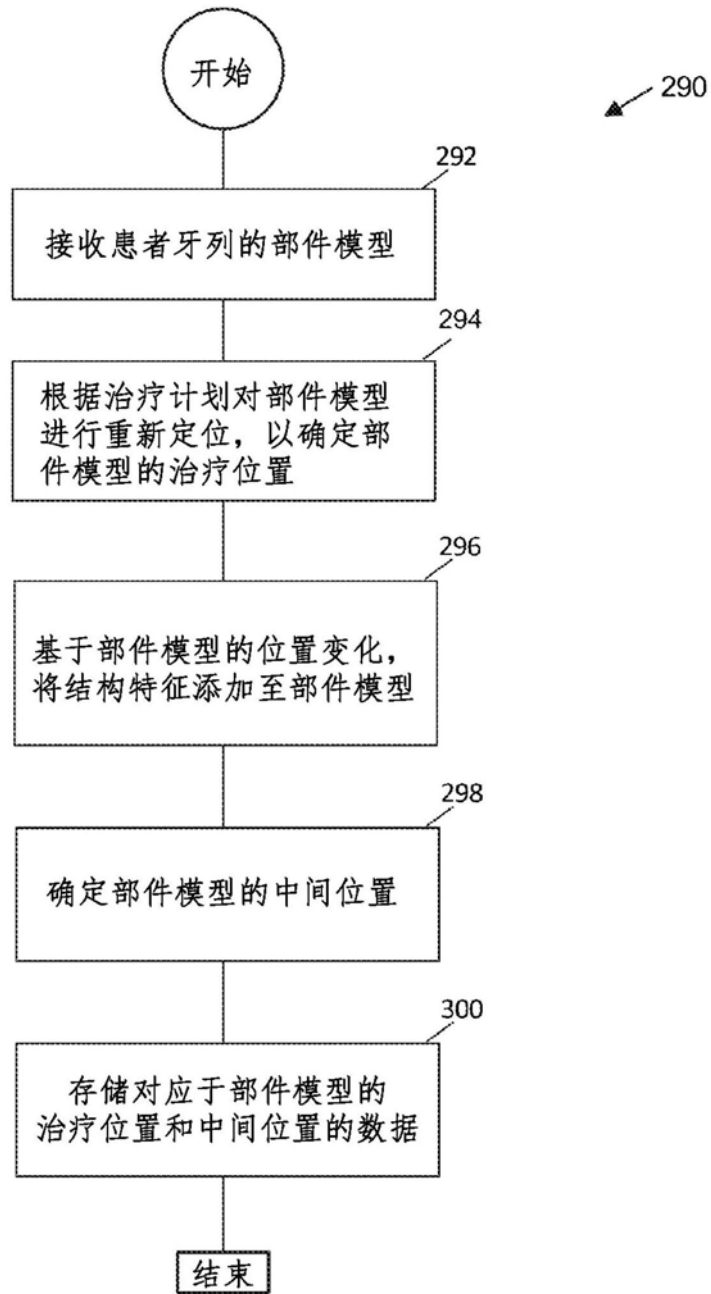


图5

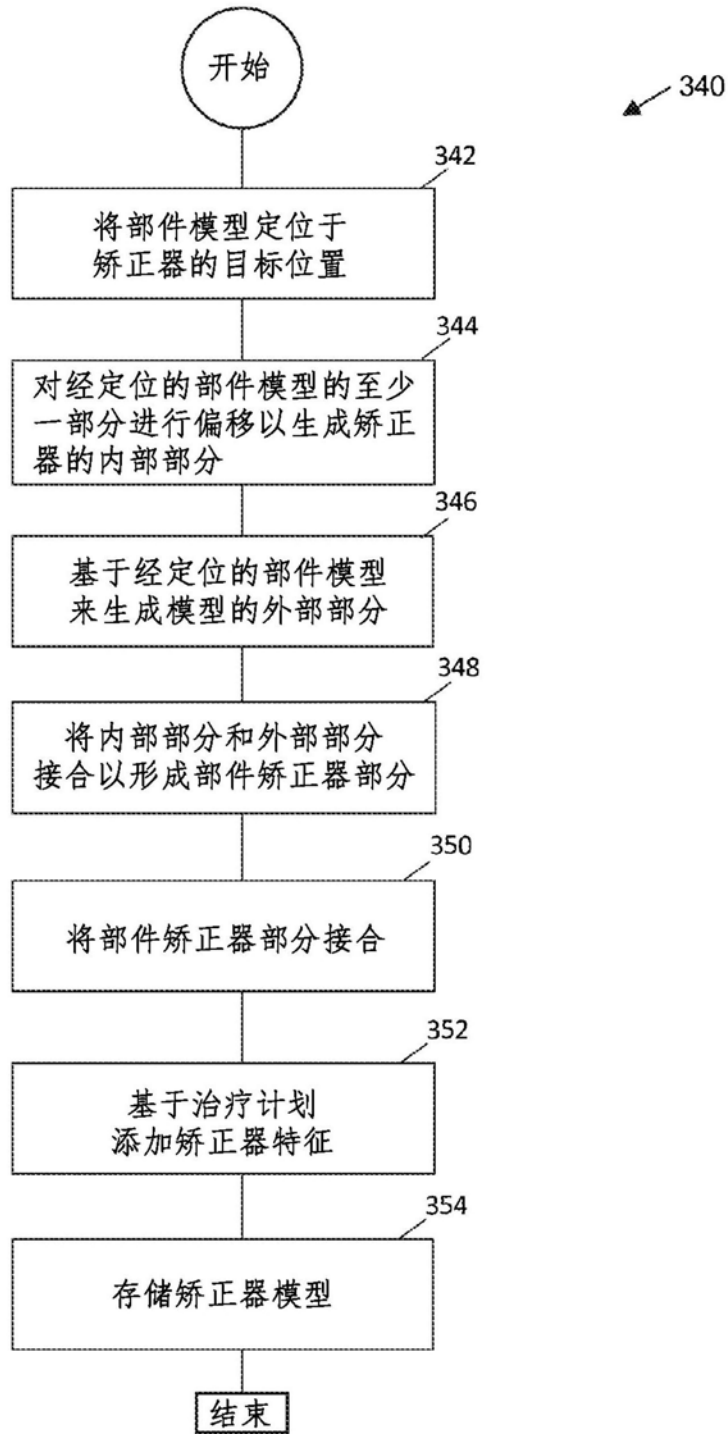


图6

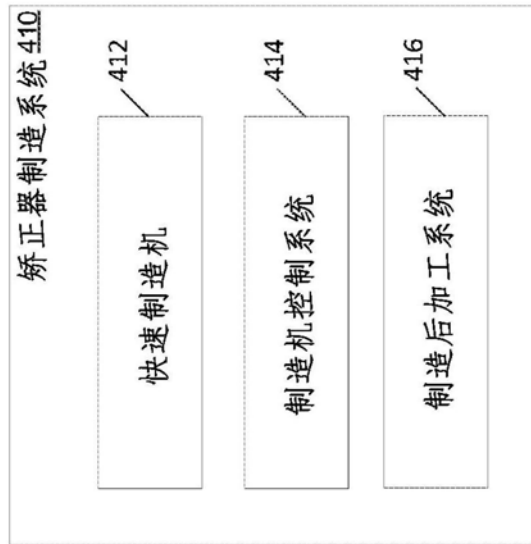


图7

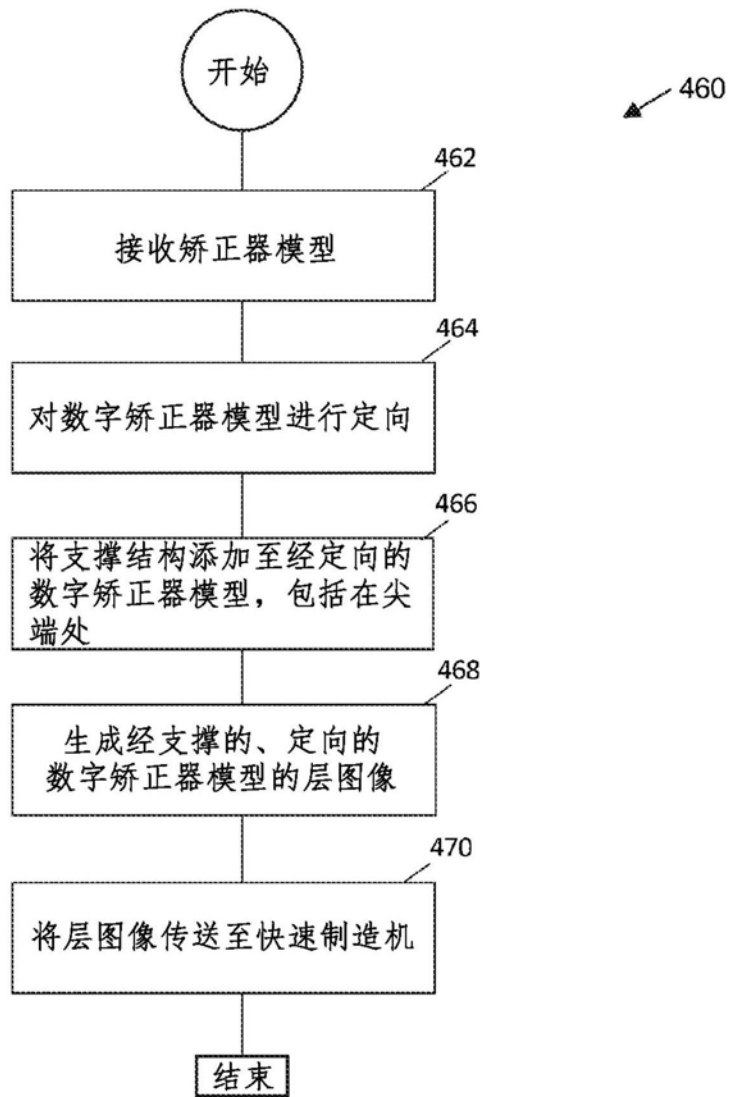


图8

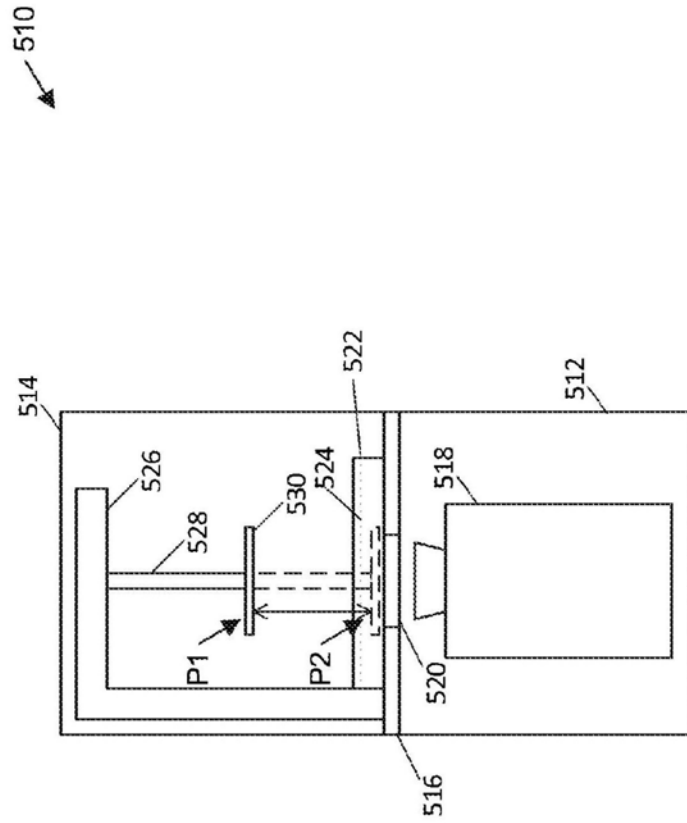


图9

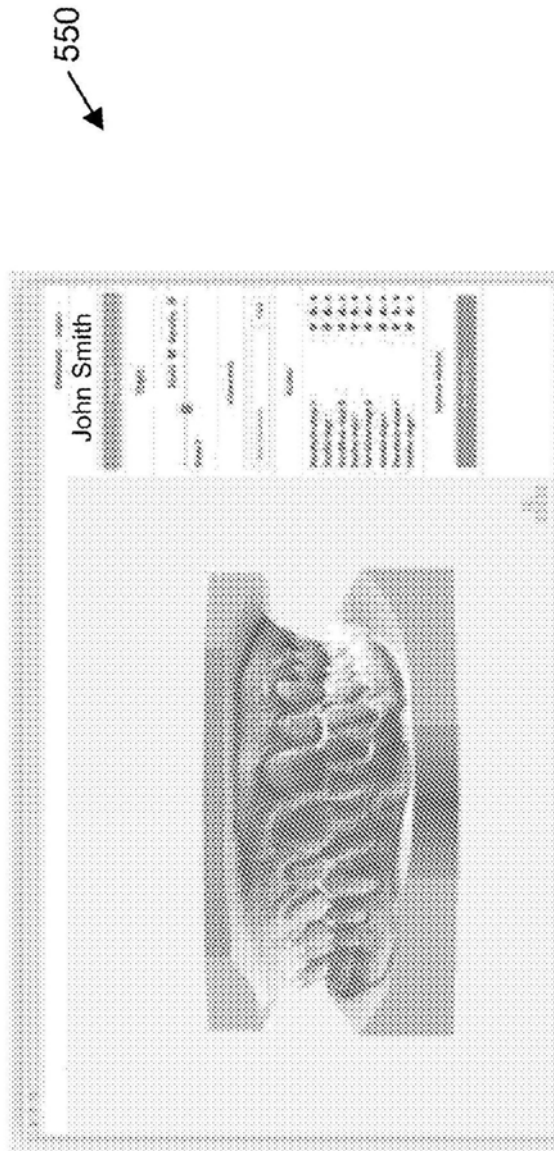


图10

590

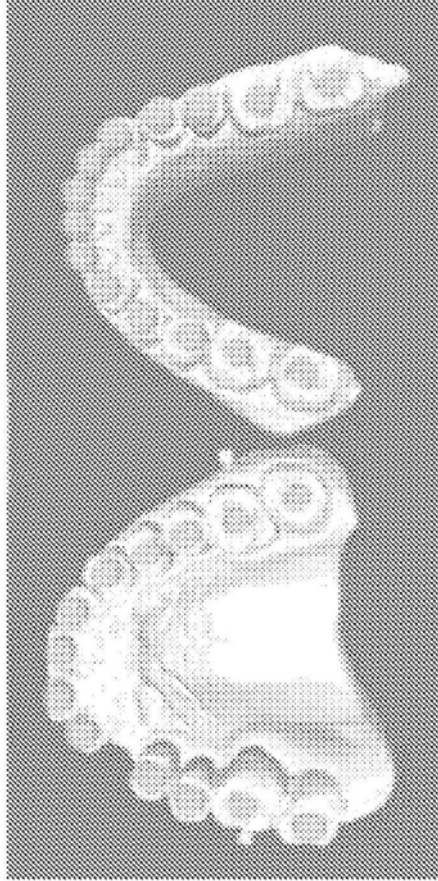


图11

630

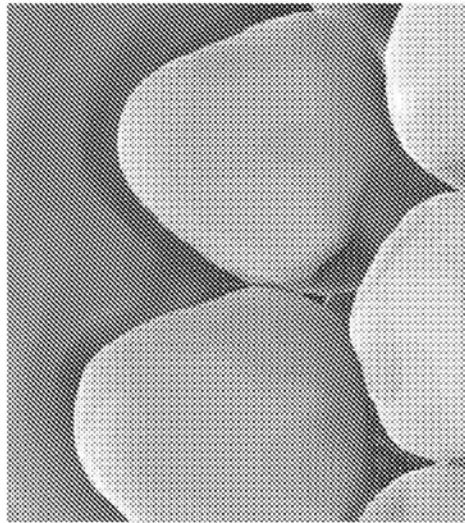


图12

670

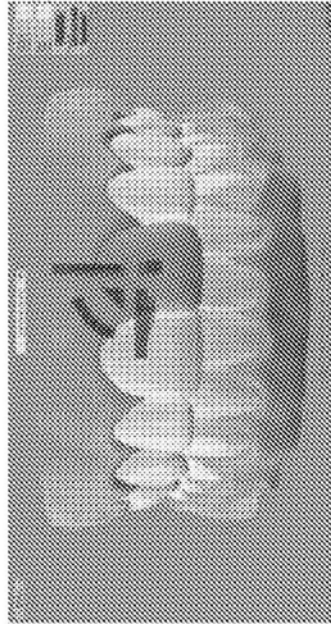


图13A

710

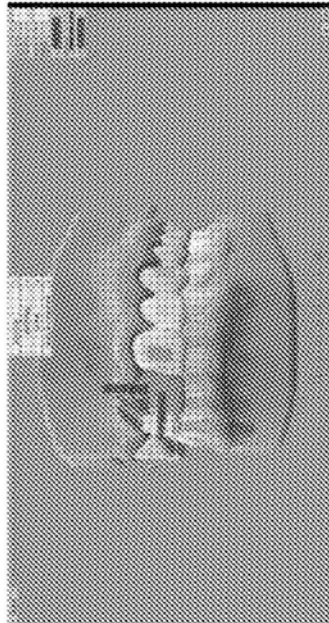


图13B

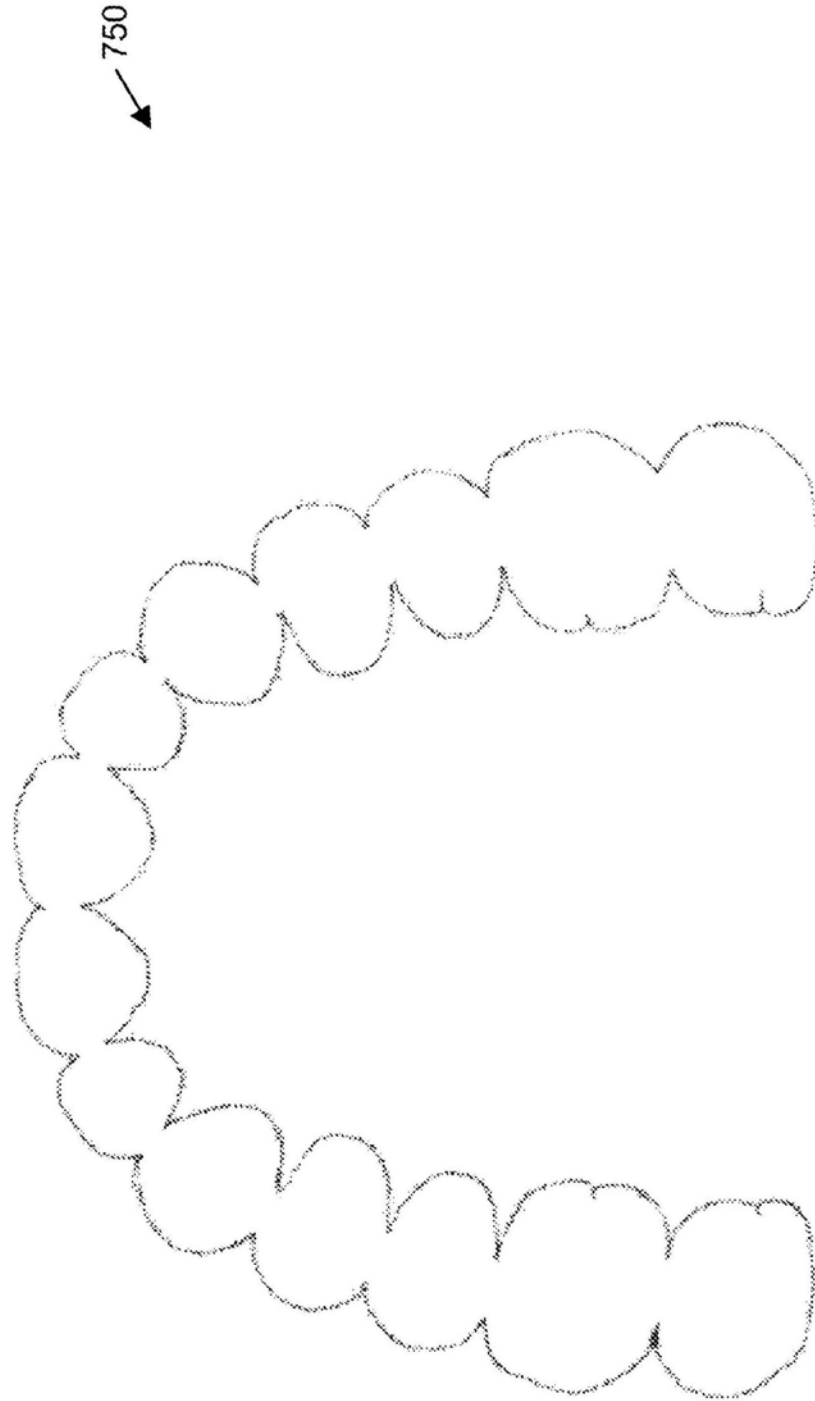


图14

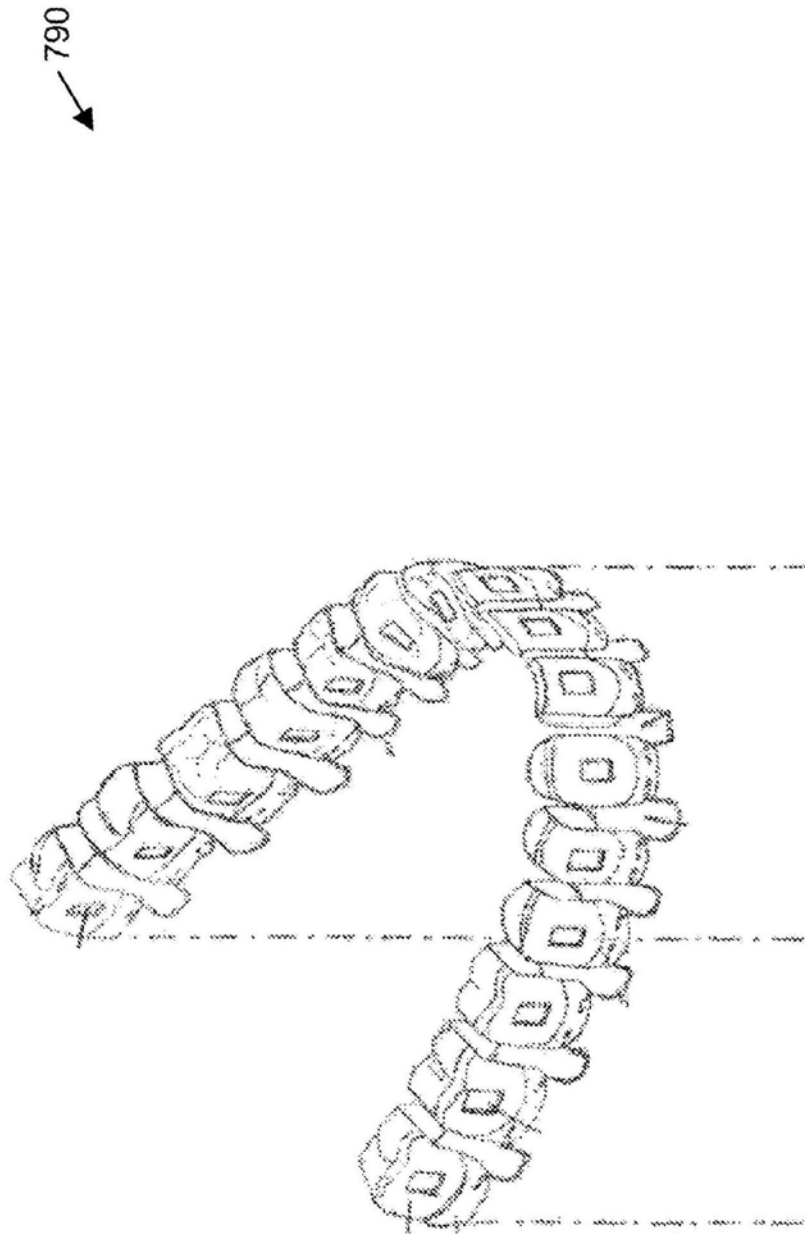


图15

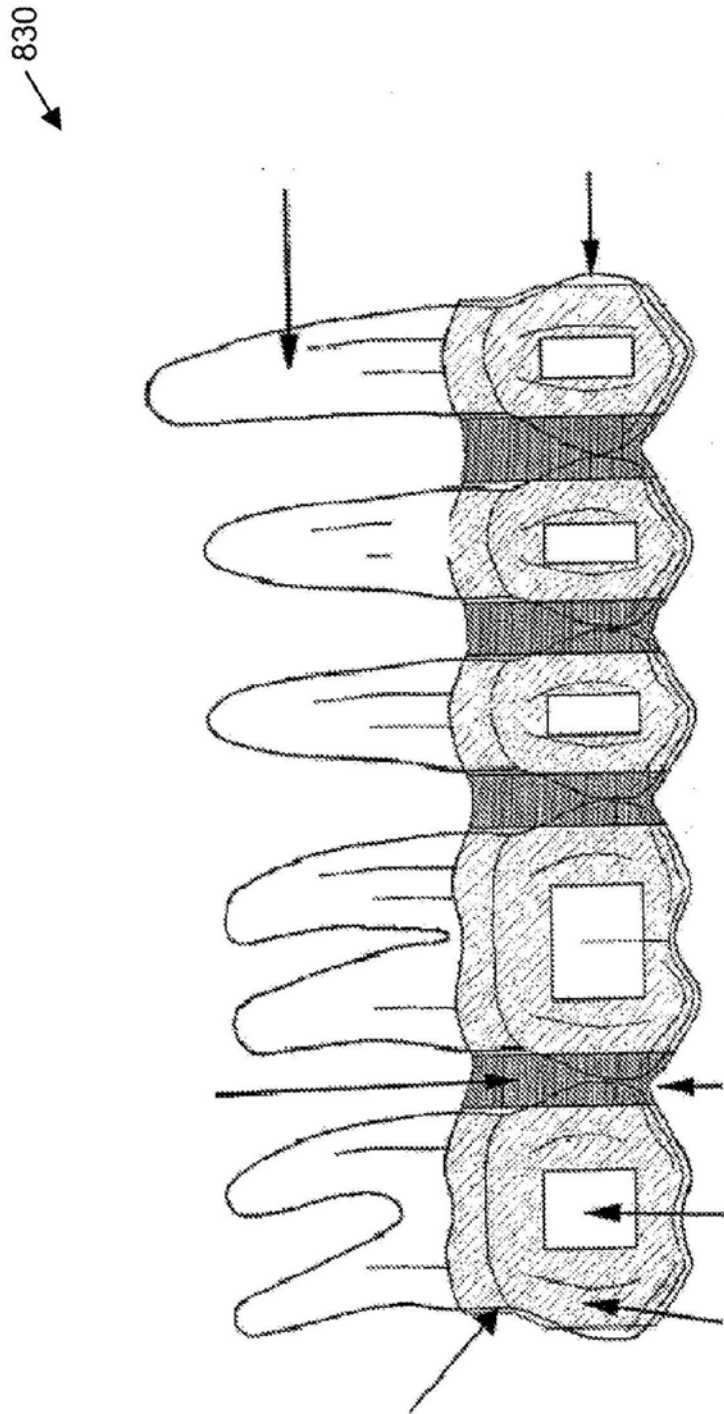


图16

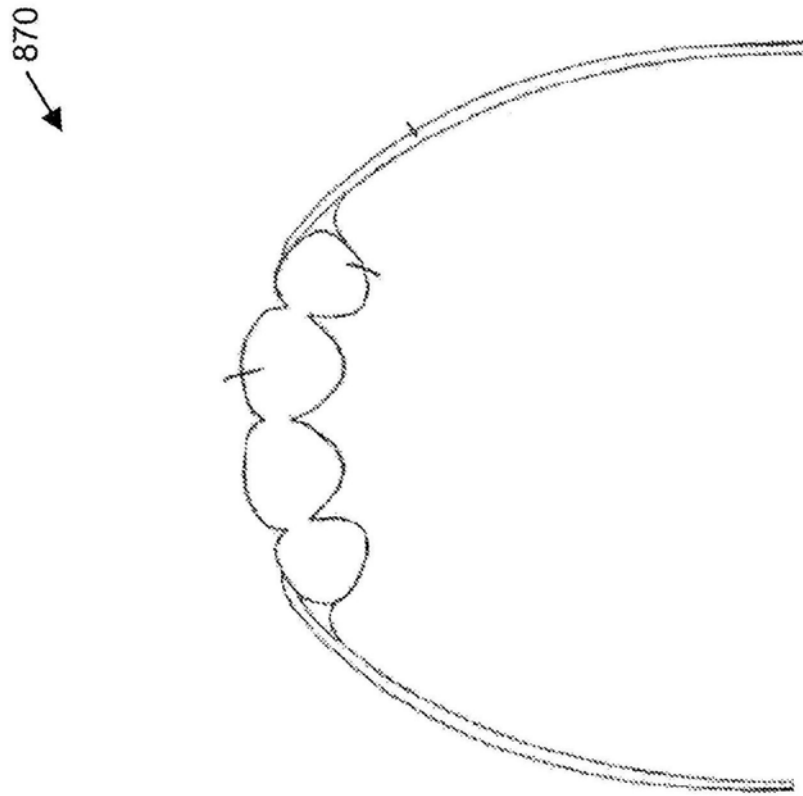


图17A

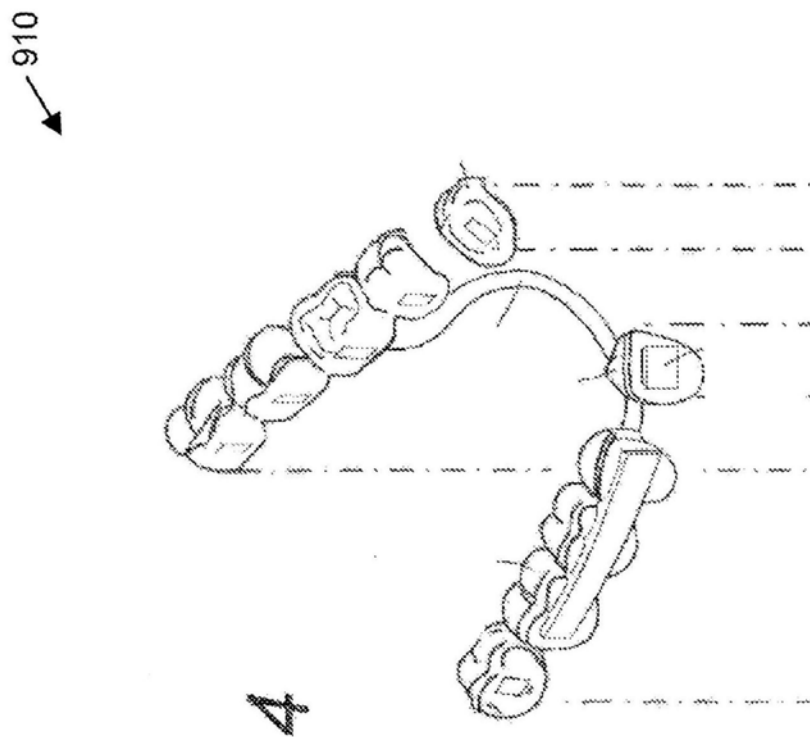


图17B

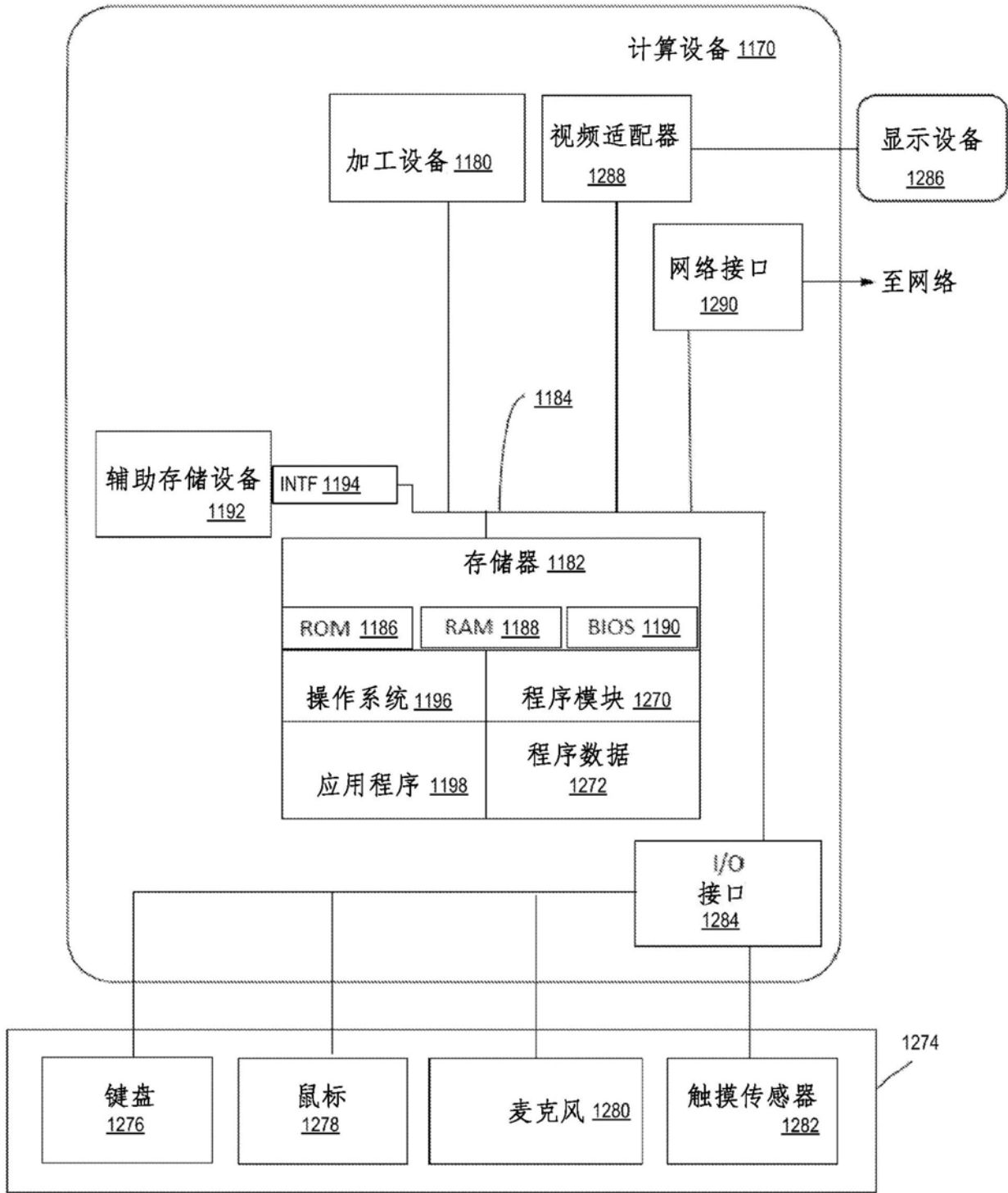


图18