



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112367942 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(21) 申请号 201980039804.3

(22) 申请日 2019.06.10

(30) 优先权数据

62/685,773 2018.06.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/054818 2019.06.10

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/239286 EN 2019.12.19

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 巴斯卡尔·V·韦拉马卡尼

余大华 丹尼尔·J·斯卡姆塞

纳里纳·Y·斯捷潘诺娃

米切尔·A·希尔施 刘军航

卡罗拉·A·卡雷拉维达尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.

A61C 7/08 (2006.01)

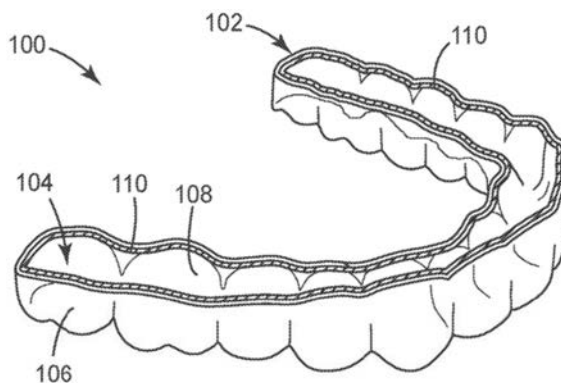
权利要求书5页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

具有金属氧化物涂层的牙科矫治器

(57) 摘要

本发明公开了一种牙科矫治器,该牙科矫治器包括聚合物壳体,该聚合物壳体具有第一主表面和位于第一主表面上的金属氧化物 MO_x 层,其中第一主表面具有用于接收一颗或多颗牙齿的多个腔。



1. 一种牙科矫治器,所述牙科矫治器包括:
聚合物壳体,所述聚合物壳体具有第一主表面,所述第一主表面包括用于接收一颗或多颗牙齿的多个腔;以及
在所述第一主表面上的金属氧化物 M_0x 层。
2. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述金属氧化物层包含选自 Ag_0x 、 Zn_0x 、 Cu_0x 、 Ti_0x 、 Al_0x 中的至少一种金属氧化物、以及它们的混合物和合金。
3. 根据权利要求2所述的牙科矫治器,其中,所述金属氧化物选自 $AgCuZn_0x$ 、Ag掺杂的 Zn_0x 、Ag掺杂的 AZO 、Ag掺杂的 Ti_0_2 、Al掺杂的 Zn_0 、以及 Ti_0x 。
4. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述牙科矫治器透射波长为约400nm-750nm的入射光的至少60%。
5. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述牙科矫治器透射波长为约400nm至约750nm的入射光的至少80%。
6. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述牙科矫治器透射波长为约400nm至约750nm的入射光的至少90%。
7. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述金属氧化物层具有约1nm至约200nm的厚度。
8. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述金属氧化物层具有约10nm至约100nm的厚度。
9. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述金属氧化物层具有约10nm至约50nm的厚度。
10. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述金属氧化物层对波长为400nm-750nm的可见光是基本上透明的。
11. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述聚合物壳体包含热塑性聚合物。
12. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述聚合物壳体包含选自以下各项的聚合物:聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯/聚碳酸酯共聚物、聚烯烃、环烯烃聚合物、苯乙烯系共聚物、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚对苯二甲酸丙二醇酯,以及它们的混合物和组合物。
13. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,所述聚合物壳体为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己二甲基对苯二甲酸乙二醇酯,以及它们的混合物和组合物的聚合物材料。
14. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,在24小时接触之后,所述金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少1个对数级的微生物减少。
15. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,在24小时接触之后,所述金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少2个对数级的微生物减少。
16. 根据权利要求1所述的牙科矫治器,其中,在24小时接触之后,所述金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少4个对数级的微生物减少。
17. 一种制备牙科矫治器的方法,所述方法包括:
将透明金属氧化物 M_0x 层施用在聚合物材料的基本上平坦的片材的至少一个主表面上;以及

在所述聚合物材料中形成多个腔以形成所述牙科矫治器,其中,所述腔被构造成接收一颗或多颗牙齿。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述透明金属氧化物层形成在所述聚合物材料的基本上平坦的片材的第一主表面上,并且所述多个腔形成在所述第一主表面中。

19. 根据权利要求17所述的方法,其中,通过溅射、物理气相沉积、化学气相沉积和电子束沉积中的一种施用所述透明金属氧化物层。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中,通过等离子体增强化学气相沉积施用所述透明金属氧化物层。

21. 根据权利要求17所述的方法,所述方法还包括在施用所述透明金属氧化物层之前处理所述第一主表面。

22. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述透明金属氧化物层包含选自 AgO_x 、 ZnO_x 、 CuO_x 、 TiO_x 、 AlO_x 中的至少一种金属氧化物、以及它们的混合物和合金。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中,所述金属氧化物选自 AgCuZnO_x 、Ag掺杂的 ZnO_x 、Ag掺杂的AZO、Ag掺杂的 TiO_2 、Al掺杂的 ZnO 、以及 TiO_x 。

24. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述牙科矫治器透射波长为约400nm至约750nm的入射光的约60%至约95%。

25. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述牙科矫治器透射波长为约400nm至约750nm的入射光的至少90%。

26. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述透明金属氧化物层具有约1nm至约200nm的厚度。

27. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述聚合物壳体包含选自以下各项的热塑性聚合物:聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯/聚碳酸酯共聚物、聚烯烃、环烯烃聚合物、苯乙烯系共聚物、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚对苯二甲酸丙二醇酯,以及它们的混合物和组合物。

28. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述聚合物壳体为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己二甲基对苯二甲酸乙二醇酯以及它们的混合物和组合物的聚合物材料。

29. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述聚合物材料中的所述腔是热成形的。

30. 根据权利要求17所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述腔内的所述金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少1个对数级的微生物减少。

31. 根据权利要求17所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述腔内的所述金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少2个对数级的微生物减少。

32. 根据权利要求17所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述腔内的所述金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少4个对数级的微生物减少。

33. 一种制备牙科矫治器的方法,所述方法包括:

形成聚合物壳体,所述聚合物壳体在其第一主表面中包括多个腔,其中所述腔被构造成接收一颗或多颗牙齿;以及

在所述聚合物壳体的所述第一主表面上施用透明金属氧化物 MO_x 层以形成所述牙科矫治器。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述聚合物壳体通过热成形形成。
35. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述聚合物壳体用三维打印工艺形成。
36. 根据权利要求33所述的方法,其中,通过溅射、物理气相沉积、化学气相沉积和电子束沉积中的一种施用所述透明金属氧化物层。
37. 根据权利要求36所述的方法,其中,通过等离子体增强化学气相沉积施用所述透明金属氧化物层。
38. 根据权利要求33所述的方法,所述方法还包括在施用所述透明金属氧化物层之前处理所述第一主表面。
39. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述透明金属氧化物层包含选自 AgO_x 、 ZnO_x 、 CuO_x 、 TiO_x 、 AlO_x 中的至少一种金属氧化物、以及它们的混合物和合金。
40. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述金属氧化物选自 AgCuZnO_x 、 Ag 掺杂的 ZnO_x 、 Ag 掺杂的AZO、 Ag 掺杂的 TiO_2 、 Al 掺杂的 ZnO 、以及 TiO_x 。
41. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述牙科矫治器透射波长为约400nm至约750nm的入射光的约60%至约95%。
42. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述透明金属氧化物层具有约1nm至约200nm的厚度。
43. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述聚合物壳体包含热塑性聚合物,所述热塑性聚合物选自聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯或聚环己二甲基对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚对苯二甲酸丙二醇酯,以及它们的混合物和组合物。
44. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述聚合物壳体为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己二甲基对苯二甲酸乙二醇酯以及它们的混合物和组合物的聚合物材料。
45. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述透明金属氧化物层在所述第一主表面上是基本上连续的。
46. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述透明金属氧化物层覆盖所述第一主表面的至少95%。
47. 根据权利要求33所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少1个对数级的微生物减少。
48. 根据权利要求33所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少2个对数级的微生物减少。
49. 根据权利要求33所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少4个对数级的微生物减少。
50. 一种牙科矫治器,所述牙科矫治器包括:
聚合物壳体,所述聚合物壳体具有第一主表面,所述第一主表面包括用于接收一颗或多颗牙齿的多个腔;以及
透明金属氧化物 MO_x ,所述透明金属氧化物 MO_x 附着到所述第一主表面并在其上形成基本上连续的层,其中,所述透明金属氧化物 MO_x 渗透到所述第一主表面下方。
51. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,所述透明金属氧化物 MO_x 层覆盖所述第

一主表面的至少95%。

52. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,所述透明金属氧化物层包含选自 AgO_x 、 ZnO_x 、 CuO_x 、 TiO_x 、 AlO_x 中的至少一种金属氧化物、以及它们的混合物和合金。

53. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,所述金属氧化物选自 AgCuZnO_x 、Ag掺杂的 ZnO_x 、Ag掺杂的AZO、Ag掺杂的 TiO_2 、Al掺杂的 ZnO 、以及 TiO_x 。

54. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,所述牙科矫治器透射波长为约400nm至约750nm的入射光的至少60%。

55. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,所述透明金属氧化物层具有约1nm至约200nm的厚度。

56. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,所述聚合物壳体包含热塑性聚合物,所述热塑性聚合物选自聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯/聚碳酸酯共聚物、聚烯烃、环烯烃聚合物、苯乙烯系共聚物、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚对苯二甲酸丙二醇酯,以及它们的混合物和组合物。

57. 根据权利要求56所述的牙科矫治器,其中,所述聚合物壳体为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己二甲基对苯二甲酸乙二醇酯,以及它们的混合物和组合物的聚合物材料。

58. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少1个对数级的微生物减少。

59. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少2个对数级的微生物减少。

60. 根据权利要求50所述的牙科矫治器,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少4个对数级的微生物减少。

61. 一种制备牙科矫治器的方法,所述方法包括:

通过等离子体增强化学气相沉积在聚合物材料的基本上平坦的片材的第一主表面的至少95%上施用基本上连续的透明金属氧化物 MO_x 层,其中所述透明金属氧化物 MO_x 渗透到所述第一主表面下方;以及

在所述聚合物材料的所述第一主表面中热形成多个腔,其中,所述腔被构造成接收一颗或多颗牙齿。

62. 根据权利要求61所述的方法,所述方法还包括在施用所述透明金属氧化物层之前物理地或化学地处理所述第一主表面。

63. 根据权利要求61所述的方法,其中,所述透明金属氧化物层包含选自 AgO_x 、 ZnO_x 、 CuO_x 、 TiO_x 、 AlO_x 中的至少一种金属氧化物、以及它们的混合物和合金。

64. 根据权利要求61所述的方法,其中,所述金属氧化物选自 AgCuZnO_x 、Ag掺杂的 ZnO_x 、Ag掺杂的AZO、Ag掺杂的 TiO_2 、Al掺杂的 ZnO 、以及 TiO_x 。

65. 根据权利要求61所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少1个对数级的微生物减少。

66. 根据权利要求61所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少2个对数级的微生物减少。

67. 根据权利要求61所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对

金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少4个对数级的微生物减少。

68. 一种正畸治疗的方法,所述方法包括:

围绕一颗或多颗牙齿定位牙科矫治器,其中,所述牙科矫治器包括:

聚合物壳体,所述聚合物壳体具有第一主表面,所述第一主表面包括用于接收所述一颗或多颗牙齿的多个腔,以及

在所述聚合物壳体的所述第一主表面上的透明金属氧化物 M_0x 层。

69. 根据权利要求68所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少1个对数级的微生物减少。

70. 根据权利要求68所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少2个对数级的微生物减少。

71. 根据权利要求68所述的方法,其中,在24小时接触之后,所述透明金属氧化物层对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少4个对数级的微生物减少。

具有金属氧化物涂层的牙科矫治器

背景技术

[0001] 正畸治疗涉及重新定位未对准的牙齿以及改善咬合构型,以改善外表外观和牙科功能。通过在延长的时间段内向牙齿施加受控的力来实现重新定位牙齿。

[0002] “支撑件”包括粘结到患者牙齿的多种矫治器,诸如托槽、带、弓丝、结扎线和O形环。由正畸医生周期性地更换或调整矫治器,以向牙齿施加期望的力并重新定位它们以实现期望的对准条件。

[0003] 对于正畸治疗的每个治疗阶段,也可通过将聚合物增量位置调整矫治器(通常称为正畸对准器或正畸对准器托盘)放置在患者的牙齿上来重新定位牙齿。正畸对准托盘包括聚合物壳体,该聚合物壳体具有用于接收一颗或多颗牙齿的多个腔。聚合物壳体中的各个腔被成形为对一颗或多颗牙齿施加力,以弹性地且递增地重新定位上颌或下颌中的所选择的牙齿或牙齿组。提供了一系列正畸对准器托盘以供患者在正畸治疗的每个阶段期间顺序且交替地佩戴,从而将牙齿从一个牙齿布置结构逐渐重新定位到连续牙齿布置结构以实现期望的牙齿对准条件。一旦实现期望的对准条件,对准器托盘或一系列对准器托盘可在患者的口中周期性地或连续地使用以保持牙齿对准。此外,在初始正畸治疗之后,正畸保持器托盘可以用于延长的时间段以保持牙齿对准。

[0004] 正畸治疗的阶段可需要聚合物正畸保持器或对准器托盘在数天、数周或甚至数月的延长时间段每天在患者的口中保持数小时。当正畸保持器或对准器托盘在患者口中使用时,食物或其他物质可使矫治器染色或以其他方式损坏矫治器。此外,微生物可污染矫治器的表面,这在一些情况下也可导致在表面上形成生物膜。即使周期性地清洁正畸对准器托盘,生物膜也可难以移除。正畸对准器托盘的表面上积聚的微生物或生物膜可使对准器托盘染色或以其他方式脱色,可引起不期望的味道和气味,并且甚至可导致各种牙周病。

[0005] 抗微生物制品或涂层已用于预防/减少医疗装置诸如矫形外科针、板和植入物、伤口敷料等上的感染。具有抗微生物特性的金属离子诸如Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Cu、Sn、Sb、Bi、Zn等已被用作抗微生物化合物。各种银盐、复合物和胶体已被用于防止和控制医疗装置的表面上的感染。可溶性银盐中的游离银离子可络合或从表面移除,并且当牙科矫治器用于患者口中延长的时间段时,游离银离子可无法提供足够长效的银离子释放来保持抗微生物效果。因此,必须定期重新施用可溶性银盐,并且重新施用可以是麻烦的或不切实际的。

发明内容

[0006] 一般来讲,本公开涉及一种牙科矫治器,该牙科矫治器在至少一个暴露的主表面上包括粘附的保护性金属氧化物(MO_x)涂层。在一些实施方案中,MO_x涂层可在延长的时间段内有效释放抗微生物剂,以减少或基本上防止抗微生物污染的不期望结果中的至少一种,诸如例如,可由表面的微生物污染或者由在表面上形成的生物膜引起有害气味、风味或脱色。在一些实施方案中,MO_x涂层还可防止结石积聚在牙科矫治器上,或者可包含添加剂以防止在患者的牙齿中形成腔。

[0007] 在一些实施方案中,牙科矫治器为正畸矫治器,该正畸矫治器被构造用于在患者

的上颌或下颌中移动或保持牙齿的位置,诸如例如正畸对准器托盘或保持器。

[0008] 本公开还整体涉及用于将 $M\text{O}_x$ 涂层施用在正畸牙科矫治器的暴露的主表面上的方法,诸如例如通过将 $M\text{O}_x$ 涂层蒸气涂覆在牙科矫治器的表面上。合适的气相涂覆方法包括但不限于有机气相涂覆、溅射、热蒸发、化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD)。

[0009] 在一方面,本公开涉及牙科矫治器,该牙科矫治器包括:聚合物壳体,该聚合物壳体具有第一主表面,该第一主表面包括用于接收一颗或多颗牙齿的多个腔;以及在第一主表面上的金属氧化物 $M\text{O}_x$ 层。

[0010] 在另一方面,本发明涉及一种制备牙科矫治器的方法,该方法包括:将透明金属氧化物 $M\text{O}_x$ 层施用到聚合物材料的基本上平坦的片材的至少一个主表面上;以及在聚合物材料中形成多个腔以形成牙科矫治器,其中腔被构造成接收一颗或多颗牙齿。

[0011] 在另一方面,本公开涉及一种制备牙科矫治器的方法,该方法包括:形成聚合物壳体,该聚合物壳体在其第一主表面中包括多个腔,其中腔被构造成接收一颗或多颗牙齿;以及在聚合物壳体的第一主表面上施用透明金属氧化物 $M\text{O}_x$ 层以形成牙科矫治器。

[0012] 在另一方面,本公开涉及一种牙科矫治器,该牙科矫治器包括:聚合物壳体,该聚合物壳体具有第一主表面,该第一主表面具有用于接收一颗或多颗牙齿的多个腔;以及透明金属氧化物 $M\text{O}_x$,该透明金属氧化物 $M\text{O}_x$ 附着到第一主表面并在其上形成基本上连续的层,其中,透明金属氧化物 $M\text{O}_x$ 渗透到第一主表面下方。

[0013] 在另一方面,本公开涉及一种制备牙科矫治器的方法,该方法包括:通过等离子体增强化学气相沉积在聚合物材料的基本上平坦的片材的第一主表面的至少95%上施用基本上连续的透明金属氧化物 $M\text{O}_x$ 层,其中透明金属氧化物 $M\text{O}_x$ 渗透到所述第一主表面下方;以及在聚合物材料的第一主表面中热形成多个腔,其中腔被构造成接收一颗或多颗牙齿。

[0014] 在另一方面,本公开涉及一种正畸治疗的方法,该方法包括:围绕一颗或多颗牙齿定位牙科矫治器,其中该牙科矫治器包括:聚合物壳体,该聚合物壳体具有第一主表面和位于聚合物壳体的第一主表面上的透明金属氧化物 $M\text{O}_x$ 层,其中第一主表面包括用于接收一颗或多颗牙齿的多个腔。

[0015] 本发明的一个或多个实施方案的细节在以下附图和说明书中示出。从说明书和附图以及从权利要求中将显而易见本发明的其他特征、目的和优点。

附图说明

[0016] 图1为牙科对准托盘的示意性俯视透视图。

[0017] 图2为通过放置牙科对准托盘以覆盖牙齿来使用牙科对准托盘的方法的示意性俯视透视图。

[0018] 图3A-图3C为如示例1-3中所述的PETg膜上的 AgO_x 、 ZnO 和 AgCuZnO_x 涂层的表面形态和组成的照片。

[0019] 在这些附图中,类似的符号表示类似的元件。

具体实施方式

[0020] 在一方面,如图1所示的正畸矫治器100(其在本文中也被称为正畸对准器托盘)包括薄聚合物壳体102,该薄聚合物壳体具有多个腔104,该多个腔被成形为接收一颗或多颗

牙齿并且将一颗或多颗牙齿从一个牙齿布置结构弹性地重新定位到连续的牙齿布置结构。或者,就保持器托盘而言,具有多个腔104的薄聚合物壳体102被成形为接收并保持先前重新对准的一颗或多颗牙齿的位置。聚合物壳体102包括腔104,该腔被构造成适配在存在于患者的上颌或下颌中的牙齿中的一颗或多颗上。

[0021] 正畸矫治器100的壳体102是大致适形于患者牙齿的弹性聚合物材料,并且可以是透明的、半透明的或不透明的。在一些实施方案中,壳体102为透明或基本上透明的聚合物材料,该聚合物材料可包括例如无定形热塑性聚合物、半结晶热塑性聚合物和透明热塑性聚合物中的一种或多种,上述热塑性聚合物选自聚碳酸酯、热塑性聚氨酯、丙烯酸、聚砜、聚丙烯、聚丙烯/乙烯共聚物、环烯烃聚合物/共聚物、聚-4-甲基-1-戊烯或聚酯/聚碳酸酯共聚物、苯乙烯系聚合物材料、聚酰胺、聚甲基戊烯、聚醚醚酮,以及它们的组合物。在另一个实施方案中,壳体102可选自透明或基本上透明的半结晶热塑性塑料、结晶热塑性塑料和复合材料,诸如聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯/聚碳酸酯共聚物、聚烯烃、环烯烃聚合物、苯乙烯系共聚物、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚对苯二甲酸丙二醇酯,以及它们的混合物和组合物。在一些实施方案中,壳体102为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己二甲基对苯二甲酸乙二醇酯(polycyclohexylenedimethylene terephthalate glycol)以及它们的混合物和组合物的聚合物材料。适合作为壳体102的弹性聚合物材料的可商购获得的材料的一个示例是PETg,该示例并非旨在进行限制。合适的PETg树脂可购自多个商业供应商,诸如例如田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司(Eastman Chemical(Kingsport,TN));加州尔湾市的SK化学公司(SK Chemicals(Irvine,CA));美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow,Midland,MI);威斯康星州奥什科什的Pacur公司(Pacur,Oshkosh,WI);以及德国伊瑟隆的Scheu牙科技术公司(Scheu Dental Tech,Iserlohn,Germany)。

[0022] 在一些实施方案中,壳体102可由单一聚合物材料制成,或可包括多层不同聚合物材料。

[0023] 在一个实施方案中,壳体102是基本上透明的聚合物材料。在本专利申请中,术语“基本上透明的”是指材料使人眼敏感的波长区域(约400nm至约750nm)内的光通过,同时排斥电磁光谱其他区域内的光。在一些实施方案中,所选择的用于壳体102的聚合物材料的反射边缘应在约750nm以上,正好在人眼的灵敏度之外。

[0024] 壳体102的第一主外表面106或壳体102的接触患者牙齿的第二主内表面108或两者包括生物相容性金属氧化物(MO_x)层110。

[0025] 在一些实施方案中,当以约1nm至约200nm的厚度施用在基本上透明的壳体102上时,金属氧化物层110对约400nm至约750nm的可见光是基本上透明的。在各种实施方案中,通过壳体102和抗微生物金属氧化物层110的组合厚度的可见光透射率为至少约50%、或约75%、或约85%、或约90%、或约95%。

[0026] 在一些方案中,抗微生物金属氧化物层110可任选地包含染料或颜料以提供期望的颜色,该颜色可为例如装饰性的或者被选择为改善患者的牙齿的外观。

[0027] 金属氧化物层中使用的金属氧化物可包括但不限于:氧化银、氧化铜、氧化金、氧化锌、氧化镁、氧化钛、氧化铬以及它们的混合物、合金和组合物。在并非旨在限制的一些实施方案中,金属氧化物层110中的金属氧化物选自AgCuZnO_x、Ag掺杂的ZnO_x、Ag掺杂的AZO、

Ag掺杂的TiO₂、Al掺杂的ZnO、以及TiO_x。

[0028] 在一些实施方案中,生物相容性M_{0x}涂层可具有抗微生物、抗细菌或抗生物膜作用中的至少一种。只要在接触24小时后层110对金黄色葡萄球菌和变异链球菌表现出至少1个对数级的微生物减少,就可以在此类应用中使用多种金属氧化物M_{0x}。在一些实施方案中,在24小时接触后,金属氧化物层110具有对金黄色葡萄球菌和变异链球菌的至少2个对数级的微生物减少。在一些实施方案中,在24小时接触后,金属氧化物层110具有对金黄色葡萄球菌和变异链球菌的至少3个对数级的微生物减少。在一些实施方案中,在24小时接触后,金属氧化物层110具有对金黄色葡萄球菌和变异链球菌的至少4个对数级的微生物减少。

[0029] 在根据ISO测试方法ISO 22196:2011“Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces (塑料和其他无孔表面上的抗菌活性的测量),”进行测试之后,用测试方法的适当修改来测量对数减少量,以适应测试材料。

[0030] 金属氧化物层110可包含任何抗微生物有效量的金属氧化物M_{0x}。在并非旨在限制的各种实施方案中,金属氧化物层110每100cm²可包含小于100mg、小于40mg、小于20mg或小于5mg的M_{0x}。

[0031] 金属氧化物层110可通过任何合适的方式例如通过物理气相沉积技术形成在壳体102的表面106、108上。物理气相沉积技术可包括但不限于真空或电弧蒸镀、溅射、磁控溅射和离子电镀法。合适的物理气相沉积技术可包括美国专利4,364,995;5,681,575和5,753,251,以及PCT出版物:W0201875259、W0201783482、W0201783166、W0201704231、美国专利申请US20180093008,上述专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0032] 通过在将金属气相沉积到基材上期间将反应性材料例如氧气受控地引入到气相沉积设备的金属蒸气流中,可实现金属到金属氧化物的受控的转化。因此,通过控制引入的反应性蒸气或气体的量,可控制金属氧化物层中金属与金属氧化物的比例。对于在金属氧化物层110的给定含量下的金属到金属氧化物的100%转化,将至少化学计量量的含氧气体或蒸气引入到金属蒸气流的一部分。当含氧气体的量增加时,金属氧化物层110将包含较高重量百分比的金属氧化物。含氧气体的量可用于可持续地控制金属原子、离子、分子或簇的释放。当引入到沉积室的含氧气体的含量增加时,随着金属氧化物的量的增加,从制品中释放的金属离子继而增加。因此,较高重量百分比的金属氧化物例如可提供抗微生物剂诸如金属离子的增强的释放并为金属氧化物层110提供增加的抗微生物活性。

[0033] 金属氧化物层110可形成为薄膜。在抗微生物的应用中,膜的厚度可不大于在合适的时间段内可持续地提供金属离子的释放所需的厚度。在该方面,厚度将随着涂层中特定金属(其改变溶解度和耐磨性)而改变,并且随着引入到金属蒸气流的含氧气体或蒸汽的量而改变。厚度将足够薄,使得金属氧化物层不会妨碍壳体102的尺寸容差或柔性。通常,金属氧化物层的厚度小于1微米,但是根据一段时间内所需的金属离子释放的程度,可以使用增加的厚度。在各种实施方案中,金属氧化物层110具有约1nm至约200nm,或约5nm至约85nm,或约10nm至约50nm,或约25nm至约40nm的厚度。

[0034] 在一些方案中,金属氧化物层可任选地包含附加的金属化合物,诸如氯化银、溴化银、碘化银、氟化银、卤化铜、卤化锌以及它们的组合物。

[0035] 金属氧化物层中的其他添加剂包括但不限于钙、磷酸盐和镁化合物以及它们的组合物。

[0036] 在一些实施方案中,例如当正畸制品100与醇或水基电解质诸如患者口中的体液或身体组织接触时,可发生层110的抗微生物效果,从而释放金属离子,诸如例如 Ag^+ 、原子、分子或簇。产生抗微生物效果所需的金属的浓度将因金属氧化物涂层110中的金属而异。一般来讲,在体液诸如唾液、血浆、血清或尿液中以小于10ppm的浓度实现抗微生物效果。在一些实施方案中, Ag^+ 从制品的释放浓度可为0.1ppm、0.5ppm、1ppm、2ppm、2.5ppm、3ppm、4ppm、5ppm、6ppm、7ppm、8ppm、9ppm、10ppm、20ppm、40ppm或在这些值中任何两个值之间并且包括这两个值的范围。

[0037] 当金属氧化物层110中的金属氧化物的量增加时,从制品释放的金属离子继而增加。在并非旨在限制的一个实施方案中,大于50重量%,或大于60重量%,或大于70重量%,或大于80重量%,或大于90重量%的金属氧化物层提供金属离子从制品的增强释放,并且可以提供非常有效的抗微生物效果。

[0038] 可以使用多种技术来制造正畸矫治器100。在一个实施方案中,将透明金属氧化物 MO_x 层施用在聚合物材料的基本上平坦的片材的一个或两个主表面上。在各种实施方案中,通过溅射、物理气相沉积、化学气相沉积、电子束沉积以及它们的组合中的一种施用透明金属氧化物层。在一些实施方案中,通过等离子体增强化学气相沉积来施用透明金属氧化物层。在施用透明金属氧化物层之前,可以任选地对施用有 MO_x 层的聚合物片材的主表面进行化学或机械处理,以例如增强金属氧化物层与基材之间的粘附性。

[0039] 然后可以在聚合物材料片材中形成多个腔以形成正畸矫治器,其中这些腔被构造成接收一颗或多颗牙齿。可以通过任何合适的技术来形成腔,包括热成形、激光加工、化学或物理蚀刻以及它们的组合。

[0040] 所施用的金属氧化物涂层在所形成的正畸矫治器的侧面上可为连续的或不连续的,并且在一些实施方案中,在壳体的齿状腔中的覆盖率应大于约70%、大于80%、大于90%或大于95%,以提供有效的抗微生物效果。在一些实施方案中,金属氧化物涂层存在于完全连续的层中,从而在壳体的齿状腔中提供100%的覆盖。

[0041] 在另一个实施方案中,可在聚合物材料片材中形成齿形腔以形成壳状正畸牙科矫治器,并且随后可施用金属氧化物层以覆盖腔的全部或所需部分。在一些实施方案中,金属氧化物层也可施用在牙科矫治器的与牙齿保持腔相对的外表面的全部或所需部分上。

[0042] 在另一个实施方案中,可以使用三维(3D)打印工艺(例如,增材制造)诸如立体光照型技术形成壳状正畸牙科矫治器,然后可以在牙齿保持腔的外表面或内表面或两者上施用金属氧化物层。

[0043] 通过溅射、物理气相沉积、化学气相沉积、等离子体增强物理气相沉积、电子束沉积等施用金属氧化物涂层提供了基本上不含纳米颗粒的基本上连续的涂层。不受任何理论的束缚,目前可用的证据表明,这些沉积技术,尤其是等离子体增强化学气相沉积,通过类似于蚀刻的方法原位改性聚合物片材的表面,并且可使沉积的金属氧化物与聚合物片材的表面机械性互锁。证据表明,金属氧化物层中的金属离子浸渍聚合物片材的表面并在表面上形成连续层。该机械性互锁为金属氧化物层提供对聚合物基材表面的优异界面粘附性,并且提供对染色微生物生长的强抗性。

[0044] 在一些实施方案中,金属氧化物层110在壳体102的表面106、108上是基本上连续的,这在本专利申请中意指金属氧化物层110在表面106、108的所选择区域(或全部区域)上

形成均匀涂层。金属氧化物层110具有相对平滑的表面形貌,并且基本上不含离散的纳米颗粒岛状物。在一些实施方案中,任何不连续或离散涂层的表面积在任一方向上的尺寸都大于100nm,这确保不连续或离散涂层很好地结合到聚合物基材的表面。

[0045] 现在参见图2,正畸矫治器100的壳体102是弹性聚合物材料,该弹性聚合物材料大致适形于患者的牙齿200,但与患者的初始牙齿构型略微不对准。在一些实施方案中,壳体102可为一组或一系列壳体中的一个,这些壳体具有基本上相同的形状或模具,但由不同的材料形成以根据需要提供不同的刚度或弹性来移动患者的牙齿。这样,在一个实施方案中,根据患者的优选使用时间或每个治疗阶段的期望治疗时间段,患者或用户可另选地在每个治疗阶段期间使用正畸矫治器中的一个。

[0046] 可以不提供用于将壳体102保持在牙齿200上的线材或其他部件,但是在一些实施方案中,可期望或有必要在牙齿上提供单独的锚定件,其中在壳体102中具有对应的容座或孔,使得壳体102可以在牙齿上施加保持力或其他方向的正畸力,如果没有此类锚定件,这是不可能的。

[0047] 壳体102可例如针对白天使用和夜间使用、在功能或非功能(咀嚼或非咀嚼)期间、在社交场合(其中外观可更重要)和非社交场合(其中美学外观可不是重要因素)期间,或基于患者加速牙齿移动的期望(通过在每个治疗阶段任选地使用刚度更大的矫治器至更长的时间段,而不是用刚度更小的矫治器)定制。

[0048] 例如,在一方面,可为患者提供可主要用于保持牙齿位置的透明正畸矫治器,以及可主要用于针对每个治疗阶段移动牙齿的不透明正畸矫治器。因此,在白天期间,在社交场合中,或换句话讲在患者更加敏锐地意识到身体外观的环境中,患者可使用透明矫治器。此外,在傍晚或夜间期间,在非社交场合中,或换句话讲当在身体外观不太重要的环境中时,患者可使用不透明矫治器,该不透明矫治器被构造成在每个治疗阶段期间施加不同量的力或以其他方式具有更硬的构型以加速牙齿移动。可重复该方法,使得该对矫治器中的每个在每个治疗阶段期间交替使用。

[0049] 参见图2,对于正畸治疗的每个治疗阶段,根据本发明的各种实施方案的系统和方法包括多个增量位置调整矫治器,每个增量位置调整矫治器由相同或不同的材料形成。正畸矫治器可被构造成在患者的上颌或下颌202中增量地重新定位单颗牙齿200。在一些实施方案中,腔104被构造成使得所选择的牙齿将被重新定位,而其他牙齿将被指定为基部或锚定区域,以用于在重新定位的矫治器将弹性重新定位力施加到待重新定位的一颗或多颗牙齿上时将重新定位的矫治器保持在适当位置。

[0050] 将弹性定位器102放置在牙齿200上在特定位置处施加受控的力,以将牙齿逐渐移动到新构型中。用具有不同构型的连续矫治器重复该过程最终将患者的牙齿通过一系列中间构型移动到最终期望的构型。

[0051] 现在将在以下的非限制性实施例中进一步描述本公开的装置。

[0052] 实施例

[0053] 材料和方法

[0054] 热塑性膜/托盘:

[0055] 将本发明的抗微生物M0x涂层沉积在:1) PETg膜上;以及2) PETg对准器托盘上;使用购自宾夕法尼亚州杰斐逊希尔斯的Kurt J. Lesker公司的PVD 75集成批涂系统。

[0056] 在第一种情况下,在热成形为托盘之前,将MO_x涂覆在PETg膜盘(0.75mm厚×125mm直径)的单面上,其中MO_x朝向托盘的牙齿接收侧(类型1)。在第二种情况下,用MO_x涂覆已制备的对准器托盘(热成形)的内表面(类型2)。

[0057] 通过DC/RF溅射的在PETg基材上的MO_x涂层:

[0058] 在批量真空室中从76.2mm的圆金属靶溅射金属氧化物膜。将基材保持在室内的基材保持件中,其中溅射金属靶与基材相距228.6mm。在该室被抽空至 5×10^{-5} 托基准压力后,允许氩气和氧气溅射气体进入该室内部,并且将该室的总压力调整至3毫托至50毫托(mT)。使用恒定功率水平下的DC或RF功率源启动溅射,持续给定时间以达到期望的涂层厚度。

[0059] 共溅射MO_x涂层:在批量真空室中从两个76.2mm圆形金属靶共溅射金属氧化物的混合物。将基材保持在室内的基材保持件中,其中两个溅射金属靶位于距基材保持件228.6mm的距离处。在该室被抽空至 5×10^{-5} 托基准压力后,允许氩气和氧气溅射气体进入该室内部,并且将该室的总压力调节至15毫托(mT)。对于两个溅射靶,使用分别处于两个功率电平下的DC功率源和RF功率源开始溅射,持续给定的时间以达到期望的涂层厚度。将MO_x沉积在PETg膜上以及对准器托盘上。表-I中示出了溅射靶、溅射方法、溅射条件、涂覆膜的O₂/Ar比率和光透射率(BYK Haze-Gard)。

[0060] 在第一种情况下,在一侧上具有MO_x涂层的PETg膜被热成形为牙科对准器托盘,其中MO_x朝向托盘壳体的牙齿接收侧(类型1)。在第二种情况下,用MO_x涂覆已制备的对准器托盘(热成形)的内表面(类型2)。

[0061] 涂层厚度测量方法描述:

[0062] 使用Veeco Dektak轮廓曲线仪在5分钟的涂覆时间内从涂层厚度预先确定涂覆速率。将Kapton带施用到玻璃载片上并覆盖其一部分。在通过沉积进行涂覆之后,将带从玻璃移除,并且通过由Veeco Dektak接触轮廓曲线仪的触笔探针的扫描获得的阶跃变化来确定涂层厚度。根据预定涂覆速率,在给定的涂覆时间涂覆基材上所需的涂层厚度。

[0063] 表1:用于制备MO_x涂层的溅射条件

样品 ID	基材 PETg	DC 靶	RF 靶	DC 功率	RF 功率	压力	O ₂ /Ar 比率	涂覆时间
OCSD-01	膜	N/A	Ag	N/A	200W	3mT	0.45	15 秒
OCSD-02	膜	Zn	N/A	500W	N/A	3mT	0.25	5 分钟
OCSD-03	膜	50/35/15 Ag/Cu/Zn 合金	N/A	150W	N/A	46.2mT	0.36	50 秒
PVD75-371	膜	掺杂 Al 的 ZnO	Ag	100W	25W	15mT	0	5 分钟
PVD75-372	膜	掺杂 Al 的 ZnO	Ag	100W	25W	15mT	0.05	5 分钟
PVD75-373	膜	Ti	Ag	200W	20W	15mT	0.13	5 分钟
PVD75-374	膜	Ti	Ag	200W	20W	15mT	0.065	5 分钟
PVD75-391	托盘	Ti	Ag	200W	20W	15mT	0.065	5 分钟
PVD75-392	托盘	Ti	Ag	200W	40W	15mT	0.065	5 分钟
PVD75-393	托盘	Ti	Ag	200W	80W	15mT	0.065	5 分钟
PVD75-395	托盘	掺杂 Al 的 ZnO	Ag	100W	25W	15mT	0	5 分钟
PVD75-396	托盘	掺杂 Al 的 ZnO	Ag	100W	50W	15mT	0	5 分钟

[0064] 表2:实施例1-12测量的涂层厚度和光透射率%

实施例	样品 ID	基材 PETg	DC 靶	RF 靶	涂层厚度	T%
对照物	无涂层	膜	N/A	N/A	0	91.0
实施例 1	OCSD-01	膜	N/A	Ag	5nm	68.0
实施例 2	OCSD-02	膜	Zn	N/A	50nm	81.0
实施例 3	OCSD-03	膜	50/35/15 Ag/Cu/Zn 合金	N/A	10nm	84.6
实施例 4	PVD75-371	膜	掺杂 Al 的 ZnO	Ag	36nm	77.0
实施例 5	PVD75-372	膜	掺杂 Al 的 ZnO	Ag	30nm	88.0
实施例 6	PVD75-373	膜	Ti	Ag	85nm	90.0
实施例 7	PVD75-374	膜	Ti	Ag	100nm	83.5
实施例 8	PVD75-391	托盘	Ti	Ag	100nm	N/A
实施例 9	PVD75-392	托盘	Ti	Ag	NM	N/A
实施例 10	PVD75-393	托盘	Ti	Ag	NM	N/A
实施例 11	PVD75-395	托盘	掺杂 Al 的 ZnO	Ag	36nm	N/A
实施例 12	PVD75-396	托盘	掺杂 Al 的 ZnO	Ag	NM	N/A

[0067] “NM” = 未测量

[0068] PETg上MO_x涂层的抗微生物杀灭特性:

[0069] ISO测试方法ISO 22196:2011, “Measurement of antibacterial active on plastics and Other non-pore surface (塑料和其他无孔表面上的抗菌活性的测量)”用于评估MO_x涂层在PETg上的抗菌倾向,其中对测试方法进行了适当的修改以适应测试材料。将涂覆的PETg膜和一个未涂覆的PETg膜切割成正方形试样块(2.5cm×2.5cm, n=2),以获得对微生物诸如金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)和链球菌(ATCC 27352)的抗微生物活性。分别在磷酸盐缓冲液和人工唾液中制备金黄色葡萄球菌和变异链球菌的种菌。人工唾液的组成如下(g/L):胃粘蛋白、σ猪胃粘蛋白III型, 2.2; NaCl, 0.381; CaCl₂·2H₂O, 0.213; KH₂PO₄, 0.738; 以及KCl, 1.114。将每种接种物(150μl)涂覆在试样块的MO_x被涂覆的表面上,并在37℃下温育24小时。温育后,将样品在DE中和液体培养基中中和,然后在AC petrifilm上接种金黄色葡萄球菌,在血琼脂上接种变异链球菌。

[0070] 抗微生物杀灭结果:

[0071] 下表3中的实施例1-7表示沉积在PETg盘(n=4)上的MO_x组成。测量每个盘的可见光透射率(%T)。根据修改的ISO 22196:2011,使用一张涂覆盘确定24小时接触抗微生物杀灭活性。表3示出不同涂层(对照物和实例1-7)对金黄色葡萄球菌和变异链球菌的24小时接触杀灭活性。从数据可以看出,除ZnO对变异链球菌的影响外,与对照相比,所有其他涂层均产生大约4个对数级的细菌计数减少。

[0072] 类型1和类型2制备托盘的美学外观:

[0073] 下表4中的实施例1-7表示沉积在PETg盘上的MO_x组合物,然后将其热成形为正畸对准器托盘(类型1),其中MO_x在托盘内部(牙齿接收壳体腔)。

[0074] 在经受热成形之后,使用配备有布鲁克Quantax 70能量色散光谱仪的Hitachi TM3000 SEM检查PETg上MO_x涂层的形貌和组成。图3A-图3C示出SEM高放大倍率图像以及实施例1-3中所述的A) AgO_x、B) ZnO和C) AgCuZnO_x涂层的组成。附图示出,与离散的纳米颗粒岛状物相比,涂层是连续均匀的。

[0075] 下表4中的实施例8-12表示溅射沉积到预成形的正畸PETg对准器托盘(类型2托盘)内部的M0x组成。将M0x涂覆的PETg对准器托盘各自放置在模拟颌架(口腔的模型,包括牙齿、齿龈和腭)上,并在视觉上评估美学外观、颜色和清晰度。与未涂覆的PETg托盘相比,实施例12(Ag-AZO)涂层由于其与其他涂层相比时的黄色色调而被认为在外观上仅略微可接受。当与其他涂层(诸如分别为实施例2和3的ZnO和AgCuZnOx)相比时,并且与未涂覆的PETg托盘(对照物)相比时,实施例1的AgOx涂层由于其黄色色调和低光透射率而被认为在外观上仅略微可接受。外观评定为“优异”的实施例基本上无颜色并且高度透明。

[0076] 表3:用于正畸托盘的抗微生物M0x涂层的抗微生物杀灭结果

实施例	样品 ID	基材 PETg	T%	金黄色葡萄球菌杀灭 (对数)	变异链球菌杀灭 (对数)
对照物	无涂层	膜	91.0	-5.5	-4.6
[0077] 实施例 1	OCSD-01	膜	68.0	-0.84	-0.84
实施例 2	OCSD-02	膜	81.0	-0.84	-4.32
实施例 3	OCSD-03	膜	84.6	-0.84	-0.84
实施例 4	PVD75-371	膜	77.0	-0.84	-0.84
实施例 5	PVD75-372	膜	88.0	-0.84	-0.84
实施例 6	PVD75-373	膜	90.0	-0.84	-0.84
实施例 7	PVD75-374	膜	83.5	-0.84	-0.84

[0078] 表4:涂覆有抗微生物M0x涂层的类型1和类型2托盘的美学外观

实施例	样品 ID	涂覆的基材 PETg	膜%T	托盘类型	涂层厚度	模拟颌架上的托盘外观
对照物	无涂层	膜	91	类型 1	0	优异
实施例 1	OCSD-01	膜	68.0	类型 1	5nm	轻微可接受
实施例 2	OCSD-02	膜	81.0	类型 1	50nm	优异
实施例 3	OCSD-03	膜	84.6	类型 1	10nm	优异
[0079] 实施例 4	PVD75-371	膜	77.0	类型 1	36nm	优异
实施例 5	PVD75-372	膜	88.0	类型 1	30nm	优异
实施例 6	PVD75-373	膜	90.0	类型 1	85nm	优异
实施例 7	PVD75-374	膜	83.5	类型 1	100nm	优异
实施例 8	PVD75-391	托盘	N/A	类型 2	100nm	优异
实施例 9	PVD75-392	托盘	N/A	类型 2	NM	优异
实施例 10	PVD75-393	托盘	N/A	类型 2	NM	优异
实施例 11	PVD75-395	托盘	N/A	类型 2	36nm	优异
实施例 12	PVD75-396	托盘	N/A	类型 2	NM	轻微可接受

[0080] “NM” = 未测量

[0081] 本发明的各种实施方案已进行描述。这些实施方案以及其他实施方案均在以下权利要求书的范围内。

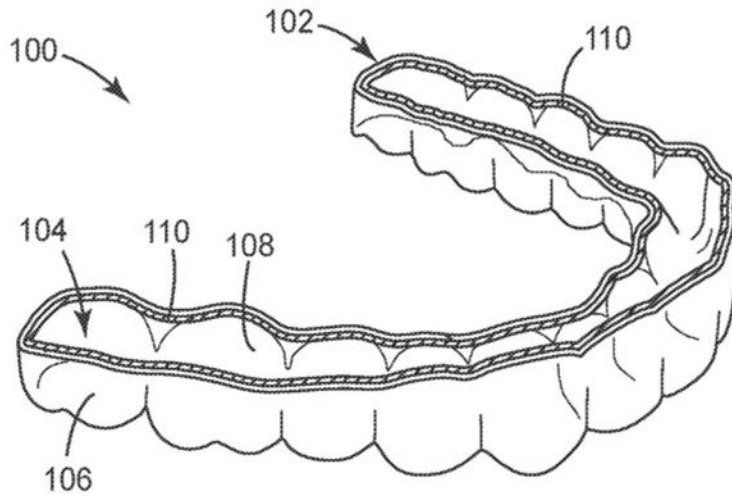


图1

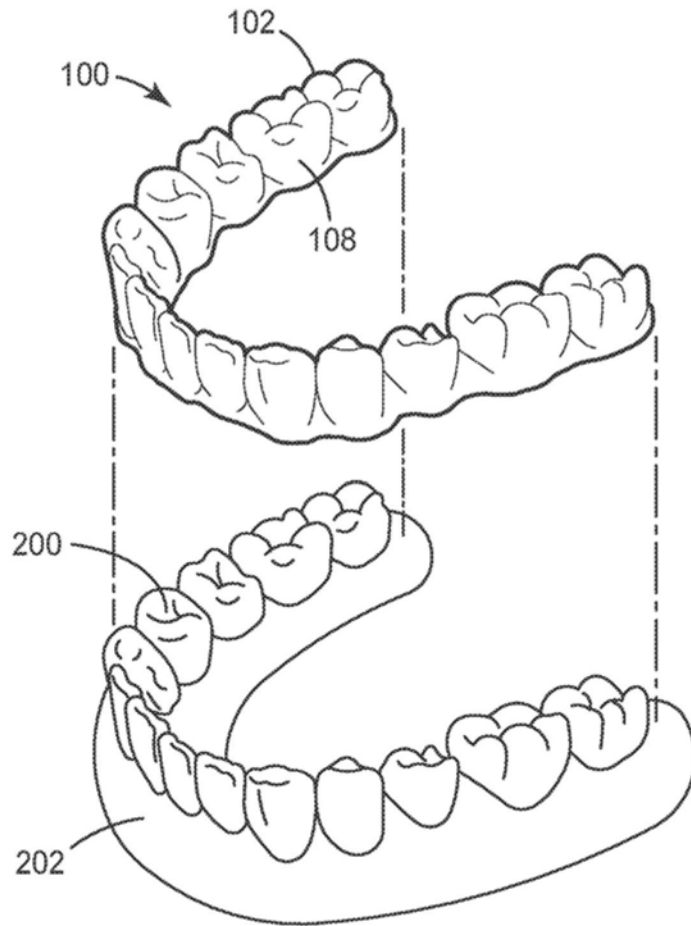


图2

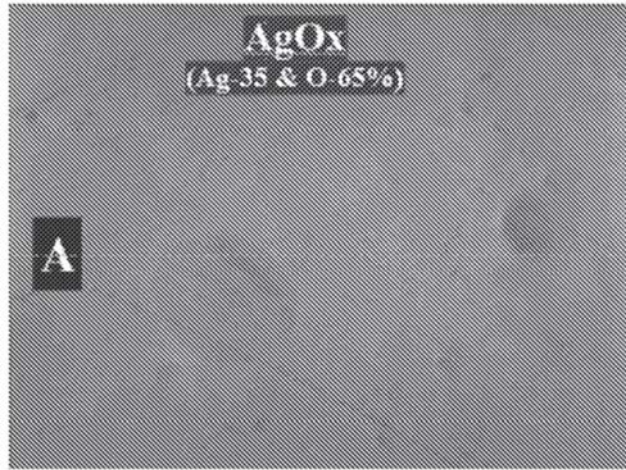


图3A

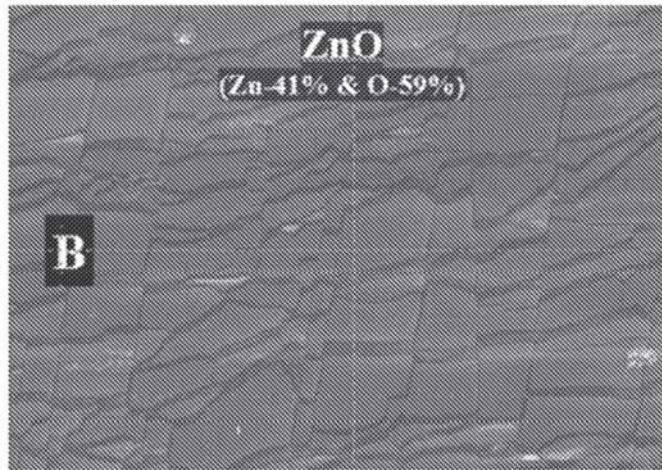


图3B

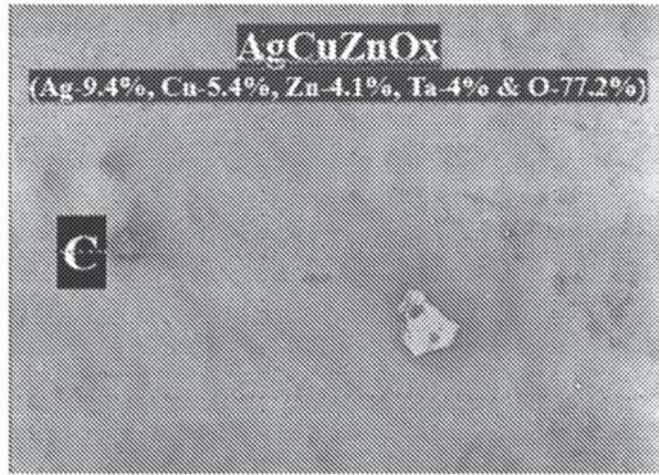


图3C