

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 023 519**

51 Int. Cl.:

**C08F 293/00** (2006.01)  
**C08L 53/00** (2006.01)  
**A61K 6/60** (2010.01)  
**B33Y 70/00** (2010.01)  
**C08F 222/10** (2006.01)  
**A61C 13/087** (2006.01)  
**A61K 6/887** (2010.01)  
**B29C 64/124** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2021** E 21172707 (8)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** EP 4085893

54 Título: **Resinas de polimerización transparentes y resistentes a la fractura para la producción de cuerpos moldeados dentales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.06.2025**

73 Titular/es:  
**IVOCLAR VIVADENT AG (100.00%)**  
**Bendererstrasse 2**  
**9494 Schaan, LI**

72 Inventor/es:  
**MOSZNER, NORBERT;**  
**ANGERMANN, JÖRG;**  
**LAMPARTH, IRIS;**  
**CATEL, YOHANN y**  
**RIST, KAI**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 3 023 519 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Resinas de polimerización transparentes y resistentes a la fractura para la producción de cuerpos moldeados dentales

5 La presente invención se refiere a composiciones polimerizables radicalmente que son particularmente adecuadas como materiales dentales para la producción de cuerpos moldeados dentales, como dientes artificiales, dentaduras postizas, incrustaciones, reconstrucciones parciales, férulas (férulas de mordida), coronas, puentes, materiales de carilla y aparatos de ortodoncia mediante procesos generativos.

10 Los sistemas clásicos de polimerización dental suelen consistir en una mezcla de monómeros líquidos transparentes, componentes iniciadores, estabilizadores y pigmentos (J. Viohl, K. Dermann, D. Quast, S. Venz, *Die Chemie zahnärztlicher Füllungskunststoffe*, Carl Hanser Verlag, Múnich-Viena 1986, 21-27). Las mezclas de dimetacrilatos se utilizan habitualmente como monómeros para la construcción de redes de polímeros, por ejemplo, en materiales de relleno (véase A. Peutzfeldt, *Resin composites in dentistry: The monomer systems*, Eur. J. Oral. Sci. 105 (1997) 97-116; N. Moszner, T. Hirt, *New Polymer-Chemical Developments in Clinical Dental Polymer Materials: Enamel-Dentin Adhesives and Restorative Composites*, J. Polym. Sci. Parte A: Polym. Chem. 50 (2012) 4369-4402). Ejemplos de estos son los dimetacrilatos de alta viscosidad 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloloxipropil)fenil]propano (Bis-GMA) y 1,6-bis-[2-metacriloloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA), así como los dimetacrilatos de baja viscosidad utilizados como monómeros diluyentes bismetacriloloximetiltriciclo[5.2.1]decano (TCDMA), 1,10-dimetacrilato de decandiol (D<sub>3</sub>MA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA). Por el contrario, para las prótesis dentales se utiliza principalmente el monómero monofuncional metilmetacrilato (MMA), que tiene una baja viscosidad, pero es muy volátil.

25 Dependiendo del campo de aplicación, se añaden otros aditivos e iniciadores adecuados para desencadenar la polimerización radical. Para desencadenar la polimerización por luz se utilizan fotoiniciadores para el rango visible, que forman radicales con luz azul y se caracterizan por una buena profundidad de curado y muy buenas propiedades blanqueadoras. Los materiales protésicos contienen como componente esencial polimetilmetacrilato en polvo (PMMA), que forma una pasta con MMA. El curado se produce térmicamente o con iniciadores redox. En los composites de relleno y en los cementos de cementación, altas proporciones de rellenos inorgánicos garantizan una alta resistencia a la flexión y dureza de la superficie, aunque los rellenos pueden tener un efecto perjudicial sobre la transparencia.

35 Un problema importante de los polímeros de metacrilato radical es la contracción de polimerización ( $\Delta V_P$ ), es decir, la contracción del volumen de los monómeros de metacrilato utilizados durante la polimerización, que puede conducir, por ejemplo, a una formación de huecos marginales muy desventajosa en los composites de relleno y afecta negativamente a la estabilidad dimensional de los materiales protésicos ( $\Delta V_P$  es, por ejemplo, del 21,0 % en volumen en MMA puro).

40 Otra desventaja de los polímeros de PMMA o dimetacrilato es la elevada fragilidad de los materiales. La baja tenacidad a la fractura es una propiedad inherente del vidrio PMMA amorfo y se debe principalmente a la estructura de red muy irregular de las redes de polímeros formadas por mezclas de dimetacrilato.

45 En los últimos años, los procesos de fabricación aditiva para la producción de cuerpos moldeados dentales han ganado un interés creciente y un uso generalizado. En los procesos de fabricación aditiva, también conocidos como procesos de fabricación generativa, se crean cuerpos moldeados en 3D capa por capa a partir de materiales polimerizables basados en un conjunto de datos CAD, y las capas se curan mediante exposición controlada a la luz. La estereolitografía (SL) utiliza un láser UV como fuente de luz. El proceso DLP (procesamiento digital de luz) utiliza una imagen proyectable para curar la resina de fotopolimerización capa por capa.

50 Los materiales de construcción para la producción generativa de cuerpos moldeados dentales deben cumplir diferentes requisitos en cuanto a las características específicas de este proceso. Deben tener baja viscosidad y alta transparencia y tener buenas propiedades mecánicas después del curado. Los materiales conocidos en el estado de la técnica están optimizados con respecto a ciertas propiedades, a menudo a expensas de otras propiedades.

El uso de metacrilatos mono y polifuncionales como resinas para procesos generativos es objeto de numerosas patentes y solicitudes de patentes.

60 El documento US 10,562,995 B2 describe resinas de polimerización para la producción estereolitográfica de prótesis dentales basadas en mezclas de di(met)acrilatos aromáticos que no contienen grupos OH o COOH con monómeros (met)acrílicos que contienen al menos un grupo OH o COOH.

65 El documento US 10,568,814 B2 describe composiciones fotopolimerizables para la producción de dientes artificiales y bases de dentaduras postizas mediante impresión 3D, que parecen presentar una alta resistencia a la flexión y un alto módulo E después del curado. Los materiales se basan en una mezcla de dimetacrilato de

bisfenol A etoxilado, metacrilatos monofuncionales y dimetacrilatos de uretano.

5 El documento EP 3 020 361 A1 se refiere a composiciones curables para procesos de fabricación aditiva que contienen polisiloxanos y disiloxanos polimerizables radicalmente. Los materiales se caracterizan por una alta estabilidad dimensional y una biocompatibilidad mejorada.

10 El documento EP 3 494 954 A1 describe composiciones fotopolimerizables para producir prótesis dentales que contienen una mezcla de acrilatos aromáticos que tienen una masa molecular de 200 a 800 g/mol y al menos un (met)acrilato adicional que puede contener anillos aromáticos y no aromáticos. Los materiales deben caracterizarse por una buena tenacidad a la fractura Charpy.

El documento EP 3 564 206 A1 describe ésteres de ácido benzoico sustituidos con (met)acriloxi que parecen ser adecuados como diluyentes reactivos para procesos de fabricación aditiva.

15 Los artículos moldeados dentales deben tener una buena tenacidad a la fractura y, al mismo tiempo, una buena resistencia a la flexión y un alto módulo E. Se puede lograr una mejora en la tenacidad a la fractura mediante plastificación interna, por ejemplo, mediante la adición de monómeros flexibles. Estos tienen la desventaja de que reducen significativamente la resistencia a la flexión y el módulo E de los polímeros. Según el estado de la técnica, las partículas de polímero con una estructura de núcleo-cubierta se añaden habitualmente a las resinas de polimerización como los denominados modificadores de impacto para mejorar la tenacidad a la fractura, lo que da como resultado una resistencia a la flexión relativamente buena y un módulo E relativamente alto.

20 El documento WO 2014/078537 A1 describe mezclas de resinas para la producción de cuerpos moldeados dentales mediante procesos de impresión 3D basadas en metacrilatos mono y multifuncionales, que contienen modificadores de impacto a base de acrilato de silicona con una estructura núcleo-cubierta para mejorar la tenacidad al impacto y a la fractura.

25 El documento US 2018/0000570 A1 Se refiere a materiales de construcción a base de (met)acrilatos mono y multifuncionales para la producción generativa de componentes dentales. Los materiales de construcción contienen partículas de caucho a base de silicona y acrílico con una estructura de núcleo-cubierta (producto S2006, Mitsubishi Rayon Co.) como modificadores de impacto y oligómeros producidos mediante la reacción de 1,6-diisocianato de trimetilo, propoxilato de bisfenol A y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Los componentes endurecidos deben tener buenas propiedades mecánicas y físicas, así como una buena biocompatibilidad.

30 El documento US 10,299,896 B2 y el documento US 2019/0053883 A1 describen componentes dentales fabricados mediante procesos generativos, que tienen al menos dos capas de materiales de construcción de diferente composición. Una capa está formada por un material que contiene oligómeros obtenidos mediante la reacción de intermediarios con grupos isocianato terminales con metacrilatos a base de hidroxilo, un compuesto acrílico polimerizable y un modificador de impacto. Al menos una capa adicional está formada por un material que contiene un monómero de uretano, un dimetacrilato de glicol y un relleno. La combinación de materiales con diferentes propiedades mecánicas y físicas debería ser ventajosa para adaptar los componentes a diferentes requisitos. Como modificadores de impacto se utilizan polímeros disponibles comercialmente con estructura de núcleo-cubierta, como, por ejemplo, el producto M570 de Kaneka.

35 El documento EP 3 564 282 A1 describe composiciones curables para procesos de fotopolimerización de alta temperatura que contienen un dimetacrilato de uretano oligomérico como modificador de la temperatura de transición vítrea, un dimetacrilato de (poli)uretano (poli)carbonato como modificador de tenacidad y, opcionalmente, partículas de núcleo-cubierta. Deben tener buenas propiedades termomecánicas y buena biocompatibilidad y ser adecuados para la producción de aparatos de ortodoncia. El documento EP 2 492 289 A1 describe una composición dental polimerizable que comprende un copolímero en bloque acrílico (a) que tiene al menos un bloque de polímero A que contiene principalmente una unidad de éster de ácido (met)acrílico y al menos un bloque de polímero B que contiene principalmente una unidad de éster de ácido acrílico.

40 La acción de los modificadores de impacto con una estructura núcleo-cubierta se basa en la interacción de la punta de una grieta en desarrollo con las partículas de polímero de núcleo-cubierta. Estas partículas tienen un núcleo de polímero relativamente blando y una cubierta de polímero duro. Si la punta de una grieta golpea una de estas partículas, se forma una cavidad en el núcleo y la capa de polímero se separa de la matriz de resina polimerizada, así como el núcleo de la capa, creándose así espacio (cavitación) para superficies de deformación plástica. Una desventaja importante para las aplicaciones dentales es que los polímeros de núcleo-cubierta (CSP) reducen significativamente la transparencia de los materiales, lo que tiene un efecto perjudicial en el proceso de construcción estereolitográfica.

45 La invención se basa en el objetivo de proporcionar materiales para la producción de cuerpos moldeados dentales que tengan un perfil de propiedades optimizado para procesos generativos. En particular, los materiales deben tener una alta transparencia en combinación con una buena tenacidad a la fractura y un alto

trabajo de fractura. También deben presentar baja viscosidad y buenas propiedades mecánicas después del almacenamiento en agua, así como buena biocompatibilidad.

5 Según la invención, este objeto se resuelve mediante materiales dentales polimerizables radicalmente como se define en las reivindicaciones, que contienen al menos un copolímero en bloque ABA o AB. Los materiales dentales también contienen al menos un monómero monofuncional, polimerizable por radicales (a) y también al menos un telequelo de di(met)acrilato de uretano polimerizable por radicales (b).

10 Los materiales dentales según la invención tienen preferiblemente la siguiente composición:

(a) de 30 a 70 % en peso, preferiblemente de 30 a 61 % en peso y con particular preferencia de 40 a 60 % en peso de al menos un mono(met)acrilato aromático, bicíclico o tricíclico,

15 (b) de 20 a 60 % en peso, preferiblemente de 30 a 55 % en peso y con particular preferencia de 33 a 55 % en peso de al menos un telequelo de di(met)acrilato de uretano que tiene una masa molecular promedio en número de 750 a 2000 g/mol,

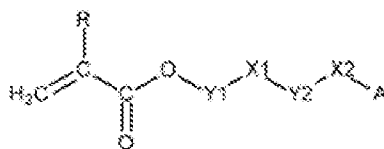
(c) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso y con particular preferencia 0 % en peso de monómero(s) de di(met)acrilato,

20 (d) 1 a 12 % en peso, preferiblemente 2 a 12 % en peso y con particular preferencia 2 a 10 % en peso de al menos un copolímero en bloque ABA y/o AB, siendo el bloque o los bloques A homogéneamente miscibles y no siendo el bloque B homogéneamente miscible con la mezcla de componentes (a) a (c) y

25 (e) 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,2 a 4,0 % en peso y con particular preferencia 0,3 a 3,0 % en peso de al menos un iniciador para la polimerización radical.

30 A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes de peso aquí mencionados se refieren a la masa total del material.

Los materiales dentales según la invención contienen como componente (a) Preferiblemente al menos un mono(met)acrilato aromático, bicíclico o tricíclico de fórmula (I)



Fórmula I

35 donde las variables tienen los siguientes significados:

40 A un grupo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un grupo alifático bicíclico o tricíclico que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, donde A no está sustituido o está sustituido por uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, grupos alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y/o átomos de cloro;

R hidrógeno o metilo;

45 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> se omiten independientemente entre sí, o un grupo éter, éster o uretano, donde X<sup>1</sup> se omite si Y<sup>1</sup> se omite y donde X<sup>2</sup> se omite si Y<sup>2</sup> se omite;

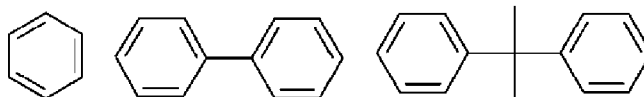
Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> se omiten independientemente entre sí o un radical hidrocarburo alifático ramificado o preferiblemente lineal con de 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por 1 a 3 átomos de oxígeno.

50 En el presente documento, (met)acrilato significa acrilato, metacrilato o una mezcla de los mismos, siendo el metacrilato el preferido en todos los casos.

55 Todas las fórmulas que se muestran aquí se extienden únicamente a compuestos que son compatibles con la teoría de valencia química. La indicación de que un radical está interrumpido, por ejemplo, por uno o más átomos de oxígeno, debe entenderse como que estos átomos están insertados en la cadena carbonada del radical. Por lo tanto, estos átomos están unidos en ambos lados por átomos de C y no pueden ser terminales. Los radicales C<sub>1</sub> no pueden ramificarse ni interrumpirse. Según la nomenclatura habitual, los radicales de hidrocarburos aromáticos también incluyen radicales que contienen grupos aromáticos y no aromáticos. Un radical aromático preferido es, por ejemplo, 2,2-difenilpropano.

Las definiciones preferidas, más preferidas y aún más preferidas dadas para cada variable se pueden seleccionar independientemente unas de otras. Naturalmente, son especialmente adecuados según la invención aquellos compuestos en los que todas las variables tienen las definiciones preferidas, particularmente preferidas y aún más particularmente preferidas.

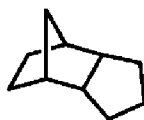
Los grupos aromáticos A preferidos son benceno, bifenilo y 2,2-difenilpropano:



Los grupos alifáticos bicíclicos preferidos A son biciclo[4.4.0]decano, biciclo[4.3.0]nonano, biciclo[2.2.2]octano y biciclo[2.2.1]heptano:

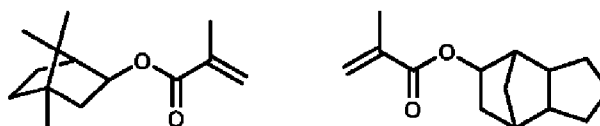


Un grupo alifático tricíclico preferido A es el triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano:



Los mono(met)acrilatos aromáticos preferidos (a) son (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de 2-(o-bifeniloxi)etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-[(benciloxicarbonil)amino]etilo, (met)acrilato de 2-[(bencilcarbamoil)oxi]etilo, (met)acrilato de 1-fenoxipropan-2-ilo y (met)acrilato de 2-(p-cumilfenoxi)etilo. Los mono(met)acrilatos aromáticos especialmente adecuados son (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de 2-(o-bifeniloxi)etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-[(benciloxicarbonil)amino]-etilo, (met)acrilato de 1-fenoxipropan-2-ilo, (met)acrilato de 2-(benciloxi)etilo, (met)acrilato de 3-fenoxibencilo, (met)acrilato de fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-benciloxietilo, (met)acrilato de 2-benzoiloxietilo, éster metílico del ácido 2-(met)acrilóiloxibenzoico, (met)acrilato de 2-feniletilo y/o (met)acrilato de 2-(p-cumilfenoxi)etilo.

Los mono(met)acrilatos bi o tricíclicos preferidos (a) son (met)acrilato de triciclodecano, y, en particular, (met)acrilato de 4,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]heptanilo.



Los monometacrilatos aromáticos, bicíclicos o tricíclicos de fórmula (I) utilizados según la invención se caracterizan por una buena capacidad de polimerización radical. Además, los polímeros de estos monometacrilatos tienen una contracción de polimerización comparativamente baja y buenas propiedades mecánicas. Debido a su masa molecular relativamente alta (150 a 350 g/mol) y su estructura relativamente no polar, los mono(met)acrilatos de fórmula (I) también tienen baja volatilidad y una viscosidad comparativamente baja.

Los materiales dentales según la invención contienen como componente (b) al menos un telequelo de dimetacrilato de uretano con una masa molecular de 750 a 2000 g/mol. El componente (b) contiene dos grupos polimerizables por radicales y, por tanto, actúa como reticulante durante la polimerización de los materiales según la invención, es decir, conduce a la formación de redes poliméricas. Debido a la masa molecular relativamente alta del componente (b), se obtienen polímeros con una menor densidad de red y una baja contracción de polimerización.

A menos que se indique lo contrario, la masa molar de oligómeros y polímeros es la masa molar promedio en número, cuyos valores absolutos pueden determinarse utilizando los métodos conocidos de depresión del punto de congelación (crioscopia), elevación del punto de ebullición (ebulioscopia) o a partir de la reducción de la presión de vapor (osmometría de presión de vapor). Preferiblemente, la masa molecular promedio en número de oligómeros y polímeros se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se trata de un método relativo en el cual las moléculas se separan en función de su tamaño, más precisamente en función de su volumen

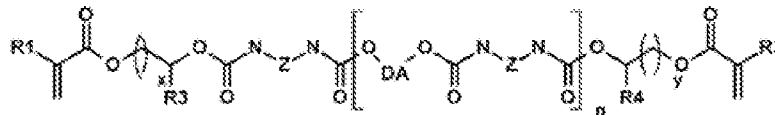
hidrodinámico. La masa molar absoluta se determina mediante calibración con estándares conocidos.

Los telequelos de dimetacrilato de uretano (b) se obtienen preferiblemente mediante la reacción de diisocianatos con dioles (HO-DA-OH) y la posterior reacción de los telequelos de uretano funcionalizados con  $\alpha,\omega$ -isocianato con HEMA o HPMA. DA representa preferiblemente un radical hidrocarburo aromático o alifático que tiene de 6 a 33 átomos de carbono, preferiblemente un radical hidrocarburo policíclico divalente, en particular un radical o-difenilo, p-difenilo o bisfenol A, o un grupo alquileo  $C_2-C_{18}$ , ramificado o preferiblemente lineal. Los radicales de hidrocarburos pueden contener uno o más átomos de O y/o átomos de S, prefiriéndose los átomos de O.

Los dioles de fórmula HO-DA-OH según la invención son bisfenol A etoxilado o propoxilado, o-difenilo o p-difenilo con 2 a 6 grupos etoxi o propoxi, y alcanodiolos  $C_2-C_{18}$ , que pueden contener de 1 a 4 átomos de O o S en la cadena carbonada, dioles alifáticos cíclicos o policíclicos. Los dioles preferidos son bisfenol A etoxilado o propoxilado con 2, 3 o 4 grupos etoxi o propoxi, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, nonano-1,9-diol, decano-1,10-diol o dodecano-1,12-diol, tetra- o pentaetilenglicol. Con especial preferencia se utiliza bisfenol A etoxilado o propoxilado con 2 o 3 grupos etoxi o propoxi, decano, undecano o dodecandiol, ciclohexanodiol, norbornandiol, triciclodecandiol y triciclodecandiol (octahidro-4,7-metano-1H-indenedimetanol).

Los diisocianatos preferidos son 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), 2,2,4-trimetilhexametileno-1,6-diisocianato (TMDI), 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), diisocianato de m-tetrametilxilileno (1,3-bis(2-isocianato-2-propil)benceno, TMXDI), 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 4,4'-diisocianato de difenilmetan (MDI) y 1-isocianato-4-[(4-isocianatociclohexil)metil]ciclohexano (H<sub>12</sub>MDI), siendo especialmente preferido el IPDI.

Según la invención, se requieren telequelos según la fórmula general (II).



Fórmula II

donde las variables tienen los siguientes significados:

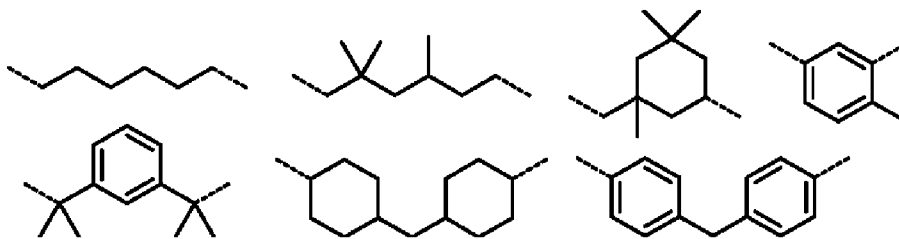
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> independientemente entre sí son cada uno H o metilo, preferiblemente metilo,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> independientemente entre sí son cada uno H o metilo, preferiblemente metilo,

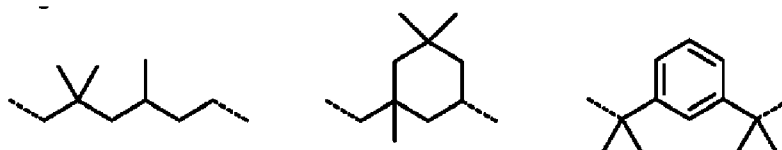
x, y independientemente entre sí, en cada caso representan un número entero de 1 a 11, preferiblemente de 1 a 5,

n 1, 2 o 3, preferiblemente 1

Z



preferiblemente:



DA un elemento estructural derivado de los dioles HO-DA-OH mediante la separación de los átomos de

hidrógeno de los dos grupos hidroxilo.

Los telequelos de dimetacrilato de uretano según la invención se caracterizan por una buena capacidad de polimerización radical. También confieren a los materiales endurecidos buenas propiedades cohesivas.

5 Los metacrilatos monofuncionales (a), los telequelos de dimetacrilato de uretano (b) y, opcionalmente, otros monómeros polimerizables por radicales se utilizan preferiblemente en una proporción tal que se obtengan polímeros reticulados con una densidad de red inferior a  $v_c = 300$  a  $5000 \text{ mol/m}^3$ , de forma especialmente preferida de  $400$  a  $3000 \text{ mol/m}^3$ . La densidad de reticulación está determinada en gran medida por la relación  
10 entre los monómeros reticulantes y los monofuncionales. Según la invención se prefieren materiales dentales en los que la fracción molar de los monómeros reticulantes está comprendida en un intervalo de  $0,1$  a  $0,6$  y de forma especialmente preferida de  $0,15$  a  $0,45$ . Para el cálculo de la fracción molar se utilizan todos los componentes polimerizables por radicales de los materiales según la invención, es decir, en particular los componentes (a) a (c) y, si es aplicable, otros monómeros polimerizables por radicales. Por monómeros  
15 reticulantes se entienden todos los componentes polimerizables por radicales que presentan dos o más grupos polimerizables por radicales, es decir, en particular los componentes (b) y (c). Los monómeros reticulantes también se denominan monómeros polifuncionales. Los monómeros monofuncionales son monómeros con un solo grupo polimerizable por radicales.

20 La densidad de la red corresponde al número de nodos de red (en moles) por unidad de volumen y se puede calcular mediante mediciones mecánicas dinámicas a partir del valor de meseta del módulo de almacenamiento  $G'$  en el rango elástico. La temperatura de transición vítrea  $T_g$  y la densidad de red  $v_c$  se determinan con un reómetro, preferiblemente un reómetro Anton Paar MCR301. Para ello se miden los módulos de almacenamiento y pérdida de una muestra de prueba ( $25 \times 5 \times 1 \text{ mm}$ , sujeta longitudinalmente) entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  
25  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (frecuencia  $1 \text{ Hz}$ , deformación  $0,05 \%$ , velocidad de calentamiento  $2 \text{ K/min}$ ).  $T_g$  se obtiene como el máximo del factor de pérdida  $\tan \delta$  (relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento). La densidad de la red se calcula utilizando la fórmula  $v_c = G'/(TA)$ , con  $G'$  como el módulo de almacenamiento a la temperatura  $T_g + 50 \text{ K}$ ,  $R$  como la constante general del gas y  $T$  como la temperatura a  $T_g + 50 \text{ K}$  en Kelvin.

30 Para ajustar aún más la densidad de reticulación e influir en las propiedades mecánicas de los polímeros, los materiales dentales según la invención pueden contener, además de los componentes (a) y (b), otros monómeros de di(met)acrilato (c).

35 Los di(met)acrilatos (c) preferidos son dimetacrilato de bisfenol A (Bis-GMA, un producto de adición de ácido metacrílico y éter diglicídico de bisfenol A), dimetacrilato de bisfenol A etoxilado o propoxilado, como dimetacrilato de bisfenol A SR-348c (Sartomer) con 3 grupos etoxi, 2,2-bis[4-(2-metacriloxipropoxi)fenil]propano (UDMA, un producto de adición de HEMA y TMDI), V380 (un producto de adición de una mezcla de  $0,7$  moles de metacrilato 2-hidroxietilo y  $0,3$  moles de 2-hidroxipropilo metacrilato con  $1 \text{ mol}$  de  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xililenodisocianato), bis(metacrililoimetil)tríciclo-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano (DCP),  
40 dimetacrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di- y trimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,10-decandiol (D<sub>3</sub>MA) y dimetacrilato de 1,12-dodecandiol.

45 Los monómeros de di(met)acrilato (c) se caracterizan por una masa molecular relativamente baja. Según la invención se prefieren los di(met)acrilatos (c) con una masa molecular en el intervalo de  $200$  a  $800 \text{ g/mol}$ , preferiblemente de  $220$  a  $650 \text{ g/mol}$ . Debido a su baja masa molecular en comparación con los telequelos de di(met)acrilato de uretano (b), los monómeros de di(met)acrilato (c) provocan una reticulación relativamente fuerte de los polímeros y, por lo tanto, conducen a una alta densidad de red, lo que puede tener un efecto perjudicial en la tenacidad a la fractura. Por lo tanto, la proporción de otros di(met)acrilatos está limitada a un  
50 máximo del  $30 \%$  en peso, preferiblemente a un máximo del  $10 \%$  en peso. Según una forma de realización especialmente preferida, los materiales dentales según la invención contienen exclusivamente los telequelos de di(met)acrilato de uretano (b) como reticulantes.

55 Además, los materiales dentales según la invención pueden contener otros mono(met)acrilatos además del componente (a). La proporción de otros mono(met)acrilatos es preferiblemente inferior al  $10 \%$  en peso, siendo especialmente preferidos los materiales que no contienen otros mono(met)acrilatos.

60 Los materiales dentales según la invención contienen como componente (d) al menos un copolímero en bloque ABA y/o AB. Los copolímeros en bloque son macromoléculas que constan de dos o más bloques de homopolímeros unidos covalentemente.

65 Los copolímeros en bloque preferidos según la invención se pueden preparar mediante los métodos conocidos de polimerización viva o controlada, por ejemplo, mediante polimerización radical o iónica (aniónica y catiónica), prefiriéndose la polimerización radical controlada y la polimerización aniónica viva. Los copolímeros en bloque también pueden obtenerse uniendo grupos finales de homopolímeros. Los copolímeros en bloque utilizados según la invención pueden presentarse como copolímeros di- y tribloque.

Los copolímeros en bloque AB se pueden producir, por ejemplo, uniendo un bloque A con un grupo OH terminal a un bloque B que contiene un grupo COOH mediante esterificación. Los bloques de homopolímeros funcionalizados con grupos finales se pueden preparar con relativa facilidad utilizando métodos de  
5 polimerización radical controlada o mediante recubrimiento final en polimerización aniónica.

Por ejemplo, el monómero A se polimeriza aniónicamente y se introduce un grupo OH mediante recubrimiento final. El grupo terminal OH puede luego esterificarse, por ejemplo, con ácido  $\alpha$ -bromoisobutírico. El grupo  
10 terminal de bromo resultante actúa entonces como centro de inicio para la formación del bloque B por PRTA (polimerización radical por transferencia atómica) del monómero B, iniciada por complejos metálicos, por ejemplo, de Cu(I), Ru(I) o Fe(II).

Los copolímeros tribloque se pueden producir de manera análoga. Por ejemplo, un bloque B se produce por  
15 polimerización aniónica del monómero B a través de un mecanismo de dianión. El bloque intermedio B formado lleva un grupo terminal aniónico en ambos lados, lo que inicia la polimerización aniónica del monómero A para formar los dos bloques A (Método 1). La esterificación de un bloque B telequelico, que lleva un grupo funcional adecuado, por ejemplo, un grupo OH, en cada extremo, con dos bloques A que están funcionalizados solo en un lado, por ejemplo, con un grupo COOH, produce copolímeros tribloque ABA (Método 2). Finalmente, los homopolímeros OH-telequelos del monómero B pueden esterificarse con ácido  $\alpha$ -bromoisobutírico. Los dos  
20 grupos terminales de bromo así formados en el bloque de homopolímero B se pueden utilizar entonces como centros de partida para la formación de los dos bloques A mediante PRTA (Método 3).

Durante la síntesis de copolímeros en bloque, también se pueden introducir grupos metacrilato polimerizables en el extremo o en el lateral del polímero. Esto da como resultado una mejor integración de los copolímeros de  
25 bloque en las redes poliméricas formadas a través de la copolimerización radical de los grupos metacrilato.

Los monómeros se seleccionan preferiblemente de manera que los bloques A sean miscibles con la matriz de resina, es decir, la mezcla de componentes (a) a (c), y el bloque B no sea miscible con la matriz de resina.

La miscibilidad se entiende aquí en el sentido de la termodinámica respecto a la naturaleza monofásica. Según  
30 esto, se entiende por bloque polimérico miscible un bloque polimérico constituido por un monómero cuyo homopolímero es soluble en la matriz de resina, de manera que la mezcla presenta una transparencia de al menos el 95 %. Si, por el contrario, la mezcla es turbia u opaca, es decir, la transparencia es inferior al 95 %, el homopolímero y, por tanto, el bloque de polímero correspondiente no son miscibles con la matriz de resina.  
35 La transparencia se mide mediante un espectrofotómetro en muestras de prueba de 1 mm de espesor, altamente pulidas en transmisión (D65) según ISO 10526:1999, por ejemplo, utilizando un espectrofotómetro Konika-Minolta CM-5.

Los copolímeros en bloque provocan una mejora significativa en la tenacidad a la fractura de los materiales según la invención después del curado. Se supone que la inmiscibilidad de los bloques B de los copolímeros  
40 en bloque con los demás componentes de las composiciones según la invención provoca una separación de microfases y, por tanto, la formación de morfologías a nivel nanométrico. Las macromoléculas de los copolímeros de bloque ABA o AB forman fases esféricas o de tipo gusano en la resina monomérica o durante el curado por autoensamblaje, que pueden interactuar con las puntas de las grietas, es decir, las puntas de las  
45 grietas golpean las fases y el trabajo de fractura se distribuye en las fases de tal manera que las grietas no migran más a través del material y no crecen. La propagación de una grieta en materiales transparentes se puede observar con un microscopio electrónico. En mecánica de fracturas, la parte frontal de la grieta se denomina punta de la grieta.

Los copolímeros de bloque preferidos según la invención son los copolímeros de dibloque AB y los copolímeros de tribloque ABA.

El bloque A es un polimerizado, preferiblemente un oligómero, compuesto de uno o más de los siguientes  
55 monómeros: ésteres o éteres alifáticos cíclicos, óxido de arileno, óxido de alquileo, monómeros polimerizables radicalmente, por ejemplo, ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados y ésteres de ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Preferiblemente, el bloque A es un oligómero de poli(met)acrilato, polilactona, fenilenoóxido o polioxialquileo. Con especial preferencia, el bloque A es un polímero de caprolactona, 2,6-dialquil-1,4-fenilenoóxido y en particular de 2,6-dimetil-1,4-fenilenoóxido, óxido de etileno, óxido de propileno o (met)acrilatos. Por tanto, el bloque A es preferiblemente un oligómero de policaprolactona (PCL), poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoóxido), poli(oxietileno),  
60 poli(oxipropileno) o poli(met)acrilato.

El bloque B es preferiblemente un oligómero de polisiloxano y/o un polivinilo y/o un polialqueno y/o polidieno. De manera particularmente preferida, el bloque B es un oligómero de polidieno, un oligómero de polivinilalcanoato o un oligómero de polisiloxano según la fórmula  $-\text{O}-(\text{SiR}^5_2-\text{O})_p-$ , donde  
65

$\text{R}^5$  es un alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  lineal, alquilo  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  ramificado o grupo arilo  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ , donde los radicales  $\text{R}^5$

individuales pueden ser iguales o diferentes, y

p es un número del 3 al 100, preferiblemente un número del 10 al 50.

5 Con especial preferencia, el bloque B es un polímero de dimetilclorosilano, ciclotri- o ciclotetradimetoxisilano, isopreno, acetato de vinilo, isobuteno, cis-butadieno o etileno. Por tanto, el bloque B es preferiblemente un oligómero de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), poli(isopreno), poli(vinilacetato), poli(isobuteno), cis-poli(butadieno) o poli(etileno).

10 Los bloques B se caracterizan por un grado relativamente alto de flexibilidad. Los bloques flexibles son bloques formados a partir de monómeros cuyos homopolímeros tienen una temperatura de transición vítrea  $T_G$  por debajo de 50 °C, preferiblemente por debajo de 0 °C y más preferiblemente en el rango de -30 a -110 °C. Los copolímeros en bloque con bloques flexibles mejoran la tenacidad a la fractura, pero afectan la resistencia a la flexión y el módulo E de los polímeros significativamente menos que los plastificantes internos.

15 Según la invención se prefieren los copolímeros de bloque de poliéster-polisiloxano según la siguiente fórmula general:



20 donde

q es un número del 5 al 40, preferiblemente del 10 al 20, y

25 r es un número del 10 al 100, preferiblemente del 30 al 60.

(PCL)<sub>q</sub> es policaprolactona, que está compuesta de q monómeros de caprolactona, y (PDMS)<sub>r</sub> es poli(dimetilsiloxano), que está compuesto de r monómeros de dimetilsiloxano. La letra b significa bloque.

30 También se prefieren los copolímeros de bloque de poli(met)acrilatopolisiloxano que contienen un radical de polimetilmetacrilato como bloque A y un radical de polisiloxano como bloque B, siendo el radical de polisiloxano preferiblemente como se definió anteriormente y con mayor preferencia un radical de poli(dimetilsiloxano).

35 Se prefieren especialmente los copolímeros tribloque ABA PCL-b-PDMS-b-PCL y PMMA-b-PDMS-b-PMMA con una relación molar A:B de 0,1 a 5 y con una masa molar de preferiblemente 3 a 25 kDa, de forma especialmente preferida de 4 a 20 kDa y de forma muy especialmente preferida de 5 a 10 kDa. Un copolímero en bloque preferido es PCL-b-PDMS-b-PCL, presentando los bloques de PDMS una masa molecular de aproximadamente 3200 g/mol y presentando los bloques de PCL en cada caso una masa molecular de aproximadamente 1600 g/mol. PCL significa policaprolactona, PDMS significa poli(dimetilsiloxano) y PMMA significa polimetilmetacrilato.

40 Los copolímeros en bloque se utilizan preferiblemente en una cantidad de 1 a 12 % en peso, con particular preferencia en una cantidad de 2 a 10 % en peso y lo más preferiblemente de 3 a 8 % en peso, con respecto al peso total del material dental.

45 Se encontró que los copolímeros en bloque utilizados según la invención mejoran significativamente la tenacidad a la fractura de las redes de polímeros sin perjudicar la transparencia. Además, sólo provocan un aumento relativamente pequeño de la viscosidad. Una ventaja adicional de los copolímeros en bloque utilizados según la invención es que se pueden mezclar fácilmente de forma homogénea con los demás componentes de los materiales, mientras que la dispersión homogénea de partículas de polímero de núcleo-cubierta es significativamente más compleja. Además, las partículas tienden a sedimentarse, por lo que las composiciones basadas en partículas de núcleo-cubierta son menos estables. Por el contrario, los copolímeros en bloque se pueden incorporar fácilmente en mezclas de resinas, de modo que los materiales se pueden adaptar fácilmente a la aplicación prevista y se pueden ajustar la tenacidad y el trabajo de fractura deseados.

55 Los materiales dentales según la invención contienen como componente (e) al menos un iniciador para la polimerización radical, preferiblemente un fotoiniciador. Los fotoiniciadores preferidos son la benzofenona, la benzoína y sus derivados, así como  $\alpha$ -dicetonas y sus derivados, como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. Se prefieren especialmente canforquinona (CQ) y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, y se prefieren muy particularmente  $\alpha$ -dicetonas en combinación con aminas como agentes reductores, como éster de ácido 4-(dimetilamino)benzoico (EDMAB), Metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilsimxildina o trietanolamina. Los fotoiniciadores monomoleculares preferidos para el rango visible son monoaciltrialquil-, diacildialquil- y tetraacilgermanio, así como tetraacilestananos, como benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, tetrakis(2-metilbenzoil)germano o tetrakis(mesitoil)estano. También se pueden utilizar mezclas de diferentes fotoiniciadores, como bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio en combinación con canforquinona y éster etílico del

ácido 4-dimetilaminobenzoico.

Los iniciadores preferidos para curar los materiales dentales según la invención con luz UV son los fotoiniciadores Norrish tipo I, especialmente acetofenonas, por ejemplo, 2,2-dietoxi-1-feniletanona, éteres de benzoína, por ejemplo, Irgacure 651 (dimetilbencilcetal), hidroxialquilfenilacetofenonas, por ejemplo, Irgacure 184 (1-hidroxiciclohexilfenilcetona), óxidos de acilo o bisacilfosfina, por ejemplo, Irgacure TPO (óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina) e Irgacure 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina). Otros fotoiniciadores preferidos son 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona (Irgacure 369) y 1-butanona-2-(dimetilamino)-2-(4-metilfenil)metil-1-4-(4-morfolinil)fenilo (Irgacure 379). Los fotoiniciadores especialmente preferidos son bis(4-metoxibenzoil)dielgermanio, Irgacure TPO e Irgacure 819, así como ésteres de ácido canforquinona/4-(dimetilamino)benzoico. Para el recubrimiento posterior, es ventajoso utilizar dos fotoiniciadores que difieren en sus rangos de absorción, como Irgacure TPO y éster de ácido canforquinona/4-(dimetilamino)benzoico.

Los materiales dentales según la invención pueden contener, alternativa o adicionalmente, también iniciadores térmicos, por ejemplo, compuestos azo como 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) o ácido azobis(4-cianoaléxico), o peróxidos como el peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peroctoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo o peróxido de di-(terc-butilo). Para acelerar la iniciación mediante peróxidos, también se pueden utilizar combinaciones con aminas aromáticas. Los sistemas redox preferidos son: combinaciones de peróxido de dibenzoilo con aminas, como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxitil-p-toluidina, éster etílico del ácido p-dimetilaminobenzoico o sistemas estructuralmente relacionados.

El o los iniciadores se utilizan preferiblemente en una cantidad total de 0,1 a 5,0 % en peso, de manera particularmente preferible de 0,2 a 4 % en peso y de manera muy particularmente preferible de 0,3 a 3,0 % en peso, incluyendo estas cantidades todos los componentes iniciadores, como agentes reductores.

Los materiales dentales según la invención también pueden contener una determinada proporción de uno o más polímeros de núcleo-cubierta para mejorar aún más la tenacidad a la fractura y la resistencia al impacto (Componente (f)). Se prefieren polímeros de núcleo-cubierta (CSP) con un núcleo de polímero blando, por ejemplo, hecho de un acrilato de butilo reticulado y una cubierta de polímero bastante dura, por ejemplo, de PMMA. Los polímeros blandos o flexibles son polímeros con una temperatura de transición vítrea  $T_G$  por debajo de 50 °C, preferiblemente por debajo de 0 °C y más preferiblemente en el rango de -30 a -110 °C. Un ejemplo concreto preferido es PDMS con una  $T_G$  de aproximadamente -110 °C. Los polímeros duros son polímeros con una temperatura de transición vítrea superior a 50 °C y preferiblemente superior a 80 °C. Un ejemplo concreto preferido es PMMA con una  $T_G$  de 100 °C.

El efecto modificador de la tenacidad a la fractura de las partículas de CSP en redes de polímeros de dimetacrilato radical depende principalmente del tipo de partículas de CSP, el tamaño de partícula, la densidad de reticulación y la relación de peso núcleo-cubierta, que preferiblemente está comprendida entre 1:1 y 200:1. La densidad de reticulación está determinada en gran medida por la proporción de monómeros de reticulación en el núcleo de la partícula. Preferiblemente, este se encuentra en un rango de 1 a 10 % en peso, con respecto a la masa del núcleo. Según la invención, se prefieren partículas con un tamaño de partícula de 0,20 a 5,0  $\mu\text{m}$ .

Según la invención, se prefieren partículas CSP con un núcleo de plásticos blandos como polibutadieno, poliisopreno, acrilato de polibutilo, copolímeros de MMA-butadienoestireno (MBS) o polidimetilsiloxano, y una cubierta de plásticos duros como PMMA o copolímero de MMA-estireno. Las partículas CSP adecuadas para la invención están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Arkema (Clearstrength), Soken (Chemisnow) o Kaneka (por ejemplo, M521 o M210).

Los polímeros de núcleo-cubierta se pueden agregar en una cantidad de hasta 15 % en peso. Una desventaja de utilizar polímeros de núcleo-cubierta es que pueden perjudicar gravemente la transparencia de las composiciones, lo que tiene un impacto negativo en la profundidad de curado durante la fotopolimerización y, en el caso de cuerpos moldeados dentales, también tiene un impacto negativo en la estética. Por lo tanto, según la invención se prefieren materiales que contengan un máximo de 5 % en peso y, de manera especialmente preferida, ninguna partícula de núcleo-cubierta. Al incorporar las partículas de CSP al material dental, se debe tener cuidado para asegurar una buena dispersión.

Para influir en las propiedades mecánicas, los materiales dentales según la invención se pueden reforzar con rellenos (g) particulados inorgánicos.

Los rellenos inorgánicos preferidos son óxidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  u óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y/o  $\text{TiO}_2$ , rellenos nanoparticulados o microfinos, como sílice pirogénica o sílice precipitada, polvos de vidrio, como cuarzo, vitrocerámica, borosilicato o polvos de vidrio opacos a los rayos X, preferiblemente vidrios de silicato de aluminio y bario o estroncio, y rellenos opacos a los rayos X, como trifluoruro de iterbio, óxido de tántalo (V), sulfato de bario u óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$  con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V). Además, los materiales dentales según la invención pueden contener rellenos fibrosos, nanofibras, bigotes o mezclas de los mismos.

Según una forma de realización preferida, los materiales según la invención no contienen vidrios de fluoroaluminosilicato, vidrios de silicato de calcio y aluminio u otros rellenos que reaccionen con ácidos orgánicos en el sentido de una reacción ácido-base.

5 Preferiblemente, los óxidos tienen un tamaño de partícula de 0,010 a 15  $\mu\text{m}$ , los rellenos nanoparticulados o microfinos tienen un tamaño de partícula de 10 a 300 nm, los polvos de vidrio tienen un tamaño de partícula de 0,01 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 1,5  $\mu\text{m}$ , y los rellenos opacos a los rayos X tienen un tamaño de partícula de 0,2 a 5  $\mu\text{m}$ .

10 Los rellenos especialmente preferidos son óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , con un tamaño de partícula de 10 a 300 nm, polvo de vidrio con un tamaño de partícula de 0,2 a 1,5  $\mu\text{m}$ , en particular polvos de vidrio opacos a los rayos X, por ejemplo, de vidrios de silicato de aluminio, bario o estroncio, y rellenos opacos a los rayos X con un tamaño de partícula de 0,2 a 5  $\mu\text{m}$ , en particular trifluoruro de iterbio y/u óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$  con óxido de iterbio (III).

15 Para mejorar la unión entre las partículas de relleno y la matriz de polimerización reticulada, se pueden modificar superficialmente rellenos a base de  $\text{SiO}_2$  con silanos funcionalizados con metacrilato. Un ejemplo preferido de dichos silanos es 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación de la superficie de rellenos no silicatados como  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{TiO}_2$  También se pueden utilizar fosfatos ácidos funcionalizados, como  
20 fosfato de dihidrógeno de 10-metacriloiloxidecil.

Otros rellenos preferidos son ceras particuladas, en particular cera de carnauba, preferiblemente con un tamaño de partícula de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , partículas de polimetilmetacrilato (PMMA) no reticuladas o parcialmente reticuladas, preferiblemente con un tamaño de partícula de 500 nm a 10  $\mu\text{m}$ , y partículas de poliamida-12, preferiblemente  
25 con un tamaño de partícula de 5 a 10  $\mu\text{m}$ .

Además, los materiales dentales según la invención pueden contener un denominado relleno prepolimérico o isofiller, es decir, un compuesto molido que preferiblemente tiene una amplia distribución del tamaño de  
30 partícula, por ejemplo, con tamaños de partículas de 0,05 a 20  $\mu\text{m}$ , en particular de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, el relleno de prepolímero o isofiller está modificado superficialmente, en particular silanizado.

A menos que se indique lo contrario, todos los tamaños de partículas aquí mencionados son tamaños de  
35 partículas promedio en peso, y la determinación del tamaño de partículas en el rango de 0,1  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$  se lleva a cabo mediante dispersión de luz estática, preferiblemente con un analizador de tamaño de partículas por dispersión láser estática LA-960 (Horiba, Japón). Las fuentes de luz utilizadas son un diodo láser con una longitud de onda de 655 nm y un LED con una longitud de onda de 405 nm. El uso de dos fuentes de luz con diferentes longitudes de onda permite medir toda la distribución del tamaño de partícula de una muestra en una sola ejecución de medición, realizándose la medición como una medición en húmedo. Para ello se prepara una  
40 dispersión acuosa del relleno al 0,1-0,5 % y se mide su luz dispersa en una celda de flujo. El análisis de luz dispersa para calcular el tamaño de partículas y la distribución del tamaño de partículas se lleva a cabo según la teoría de Mie según DIN/ISO 13320.

Los tamaños de partículas inferiores a 0,1  $\mu\text{m}$  se determinan preferiblemente utilizando dispersión de luz  
45 dinámica (DLS). La medición del tamaño de partícula en el rango de 5 nm a 0,1  $\mu\text{m}$  se lleva a cabo preferiblemente mediante dispersión de luz dinámica (DLS) de dispersiones de partículas acuosas, preferiblemente con un Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido) con un láser He-Ne con una longitud de onda de 633 nm, en un ángulo de dispersión de 90° a 25°C.

50 La dispersión de la luz disminuye a medida que disminuye el tamaño de las partículas. Los tamaños de partículas menores que 0,1  $\mu\text{m}$  también se pueden determinar utilizando espectroscopia SEM o TEM. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realiza preferiblemente con un TEM Philips CM30 a un voltaje de aceleración de 300 kV. Para la preparación de la muestra, se aplican gotas de la dispersión de partículas a una rejilla de cobre de 50 Å de espesor (tamaño de malla 300) recubierta de carbono y luego se evapora el  
55 disolvente.

Los rellenos se dividen en macrorrellenos y microrrellenos según su tamaño de partícula, denominándose  
60 macrorrellenos a los rellenos con un tamaño de partícula medio de 0,2 a 10  $\mu\text{m}$  y microrrellenos a los rellenos con un tamaño de partícula medio de aproximadamente 5 a 100 nm. Los macrorrellenos se obtienen, por ejemplo, moliendo cuarzo, vidrios opacos a los rayos X, borosilicatos o cerámicas y generalmente consisten en trozos con forma de astillas. Los microrrellenos preferidos son  $\text{SiO}_2$  pirogénicos o sílice precipitada, u óxidos mixtos, por ejemplo,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , que son accesibles por cocondensación hidrolítica de alcóxidos metálicos. Los microrrellenos tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 5 a 100 nm. Microrrellenos. Los rellenos con tamaño de partícula pequeño tienen un mayor efecto espesante.

65 En una forma de realización preferida, los materiales dentales según la invención contienen una mezcla de dos

o más rellenos, en particular de dos o más rellenos con diferentes tamaños de partículas. Se encontró que el uso de tales mezclas de relleno no aumenta excesivamente la viscosidad de los materiales y que, por lo tanto, las composiciones son fáciles de procesar utilizando procesos generativos, como la estereolitografía. El contenido total de relleno está comprendido preferiblemente en un intervalo de entre 0 y 20 % en peso, de forma especialmente preferible en un intervalo de entre 0 y 10 % en peso.

Los materiales dentales según la invención pueden contener además uno o más absorbentes UV (h). El absorbente UV sirve para reducir la profundidad de penetración de la luz y, por tanto, la profundidad de polimerización durante el curado inducido por luz de la composición según la invención. Esto resulta especialmente ventajoso en aplicaciones estereolitográficas, ya que la estereolitografía solo requiere el endurecimiento de capas delgadas. Mediante el uso de un absorbente UV, se puede mejorar la precisión de los procesos estereolitográficos.

Los absorbentes UV preferidos son aquellos basados en benzotriazol, benzofenona o triazinas. Los absorbentes UV especialmente preferidos son 2,2'-metilbis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2-terc-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol (bumetrizol), 2,2'-benceno-1,4-diilbis(4h-3,1-benzoxazin-4-ona), 2-(4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il)-5-(octiloxi)-fenol, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona y 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona. Aún más preferidos son los llamados estabilizadores de luz de amina impedida, como sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) y bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo)-[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]butilmalonato. Los absorbentes UV aún más preferiblemente utilizados son bumetrizol y 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona.

El absorbente UV tiene preferiblemente un máximo de absorción que corresponde a la longitud de onda de la luz utilizada para el curado. Son ventajosos los absorbentes UV con un máximo de absorción en el rango de 320 a 500 nm y preferiblemente de 380 a 480 nm, siendo particularmente preferidos los absorbentes UV con un máximo de absorción por debajo de 400 nm.

Los absorbentes UV se utilizan opcionalmente en una cantidad de preferiblemente 0 a 1,0 % en peso, con particular preferencia de 0,01 a 0,5 % en peso. El bumetrizol se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 0,2 % en peso, con particular preferencia de 0,02 a 0,15 % en peso, y 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona en una cantidad de 0,01 a 0,07 % en peso. Toda la información se refiere al peso total del material. Se prefieren los materiales dentales que no contengan absorbentes UV.

Los materiales dentales según la invención también pueden contener uno o más abrillantadores ópticos (i). Según la invención, se prefieren los abrillantadores ópticos que absorben la luz en el rango UV, es decir, luz con una longitud de onda inferior a 400 nm. Añadiendo un abrillantador óptico se puede reducir la profundidad de penetración de la luz y, por tanto, la profundidad de curado, aumentando así la precisión en los procesos estereolitográficos. Se prefieren especialmente los abrillantadores ópticos que son capaces de reemitir la luz absorbida en el rango UV como luz con una longitud de onda de 400 a 450 nm. Estos abrillantadores ópticos aumentan la reactividad de los materiales al emitir la luz de longitud de onda corta absorbida como luz azul de longitud de onda más larga debido a su fluorescencia, proporcionando así una salida de luz adicional para la fotoiniciación. Los abrillantadores ópticos preferidos según la invención son 2,5-bis(5-terc-butilbenzoxazol-2-il)tiofeno y los agentes fluorescentes en forma de derivados del ácido tereftálico, como el éster dietílico del ácido 2,5-dihidroxitereftálico o dietilo 2,5-dihidroxitereftalato.

El o los abrillantadores ópticos se utilizan opcionalmente en una cantidad de preferiblemente 0 a 0,1 % en peso, con particular preferencia 0,001 a 0,05 % en peso y con mayor preferencia 0,002 a 0,02 % en peso, en cada caso en base al peso total del material. Se prefieren los materiales dentales que no contienen abrillantadores ópticos.

Los abrillantadores ópticos se pueden utilizar en combinación con absorbentes UV. En este caso, se prefiere que la relación en peso del absorbente UV al abrillantador óptico esté en un rango de 2:1 a 50:1, más preferiblemente de 2:1 a 30:1 y lo más preferiblemente de 2:1 a 5:1 o de 10:1 a 25:1. Las combinaciones preferidas son aquellas que contienen 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona o bumetrizol como absorbente UV y 2,5-bis(5-terc-butilbenzoxazol-2-il)tiofeno como abrillantador óptico. Se prefiere muy especialmente la combinación de 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona y 2,5-bis(5-terc-butilbenzoxazol-2-il)tiofeno en una relación en peso de 2:1 a 10:1, preferiblemente de 2:1 a 5:1, o la combinación de bumetrizol y 2,5-bis(5-terc-butilbenzoxazol-2-il)tiofeno en una relación en peso de 5:1 a 30:1, preferiblemente de 10:1 a 20:1.

Los materiales dentales según la invención también pueden contener otros aditivos (j), en particular estabilizantes, colorantes, plastificantes, aditivos tixotrópicos, agentes microbicidas y/o agentes de expansión.

Los materiales dentales según la invención contienen preferiblemente uno o más Estabilizadores. Se trata de sustancias que eliminan radicales para evitar una polirreacción prematura. Los estabilizadores también se

denominan inhibidores de polimerización. Los inhibidores o estabilizadores mejoran la estabilidad de almacenamiento de los materiales.

5 Los inhibidores preferidos son fenoles como el éter monometílico de hidroquinona (MEHQ) o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). Los fenoles se utilizan preferiblemente en una concentración de 0,001 a 0,50 % en peso. Otros inhibidores preferidos son la fenotiazina, 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH), el galvinoxilo, el trifenilmetilo y el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO). Estos inhibidores se utilizan preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 0,02 % en peso. La polimerización sólo se produce cuando estos aditivos se agotan. Las cantidades dadas se refieren a la masa total del material. Preferiblemente, se utiliza una mezcla de inhibidores que contiene al menos un fenol y al menos uno de los otros iniciadores.

Además, los materiales dentales según la invención también pueden contener colorantes preferiblemente en una concentración de 0,0001 a 0,5 % en peso. Los colorantes tienen una finalidad principalmente estética. Los colorantes preferidos según la invención son colorantes y pigmentos orgánicos, en particular colorantes azoicos, colorantes carbonílicos, colorantes de cianina, azometinas y metinos, ftalocianinas y dioxazinas. Los colorantes especialmente preferidos son aquellos que son solubles en los materiales según la invención, en particular los colorantes azoicos. Como colorantes son adecuados también pigmentos inorgánicos y sobre todo orgánicos que se puedan dispersar fácilmente en los materiales dentales según la invención. Los pigmentos inorgánicos preferidos son óxidos o hidróxidos metálicos, como dióxido de titanio o ZnO como pigmentos blancos, óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como pigmento rojo o hidróxido de hierro (FeOOH) como pigmento amarillo. Los pigmentos orgánicos preferidos son los pigmentos azoicos, como los pigmentos amarillos monoazoicos y los pigmentos naranjas, los pigmentos disazoicos o los pigmentos de β-naftol, y los pigmentos no azoicos o policíclicos, como los pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno y flavantrona. Se prefieren especialmente los pigmentos azoicos y los pigmentos no azoicos.

Además, los materiales dentales según la invención pueden contener uno o más plastificantes. Los plastificantes evitan que los polímeros se vuelvan quebradizos después del curado fotoquímico y el posible secado. Además, los plastificantes garantizan una flexibilidad suficiente. Los plastificantes se añaden preferiblemente en una concentración de 0,2 a 5 % en peso. Los plastificantes preferidos son los ftalatos, como el ftalato de dibutilo o dihexilo, los fosfatos no ácidos, como el fosfato de tributilo o tricresilo, el n-octanol, el glicerol o los polietilenglicoles. Se prefieren especialmente los ésteres de ácido tartárico o de ácido cítrico, como los triésteres de ácido cítrico, que se caracterizan por una buena biocompatibilidad.

Los materiales dentales según la invención pueden comprender además uno o más aditivos tixotrópicos. Estos aditivos hacen que los materiales se espesen y pueden así evitar, por ejemplo, la sedimentación de los rellenos. En particular, los materiales que contienen material de relleno contendrán preferiblemente al menos un aditivo tixotrópico. Los aditivos tixotrópicos preferidos son polímeros que contienen grupos OH, como derivados de celulosa, y sustancias inorgánicas, como silicatos estratificados. Para no aumentar demasiado la viscosidad de los materiales, los materiales dentales según la invención contienen preferiblemente sólo de 0 a 3,0 % en peso, de manera especialmente preferida de 0 a 2,0 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,1 a 2,0 % en peso de aditivo tixotrópico, con respecto al peso total del material.

Ciertos rellenos, como el SiO<sub>2</sub> altamente disperso, es decir, SiO<sub>2</sub> con tamaño de partícula primaria pequeño (< 20 nm) y área superficial alta (> 100 m<sup>2</sup>) también tienen un efecto tixotrópico. Estos rellenos pueden sustituir a los aditivos tixotrópicos.

Las propiedades reológicas de los materiales dentales según la invención están adaptadas a la aplicación deseada. Los materiales para el procesamiento estereolitográfico se ajustan preferiblemente de modo que su viscosidad esté en el rango de 50 MPa s a 100 Pa s, preferiblemente de 100 MPa s a 10 Pa s, con particular preferencia de 100 MPa s a 5 Pa s. La viscosidad se determina a 25°C utilizando un viscosímetro de cono-placa (velocidad de corte 100/s). Los materiales dentales según la invención tienen de forma especialmente preferida una viscosidad de < 10 Pa s y de forma muy especialmente preferida < 5 Pa s a 25 °C. La viscosidad se determina preferiblemente utilizando un viscosímetro Anton Paar del tipo MCR 302 con dispositivo de medición de cono-placa CP25-2 y una distancia de medición de 53 μm en rotación a una velocidad de corte de 100/s. Debido a su baja viscosidad, los materiales dentales según la invención son especialmente adecuados para el procesamiento mediante métodos de fabricación generativa, como la impresión 3D o la estereolitografía. La temperatura de procesamiento está comprendida preferiblemente en un rango de 10 a 70°C, con particular preferencia de 20 a 30°C.

Según la invención, se prefieren especialmente los materiales dentales con la siguiente composición:

- (a) de 30 a 70 % en peso, preferiblemente de 30 a 61 % en peso, con particular preferencia de 40 a 60 % en peso de al menos un mono(met)acrilato aromático, bicíclico o tricíclico,
- (b) de 20 a 60 % en peso, preferiblemente de 30 a 55 % en peso y con particular preferencia de 33 a 55 % en peso de al menos un telequelo de di(met)acrilato de uretano con una masa molecular promedio en número

de 750 a 2000 g/mol,

- 5 (c) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso, y con particular preferencia 0 % en peso de monómero(s) de di(met)acrilato,
- (d) 1 a 12 % en peso, preferiblemente 2 a 12 % en peso, con particular preferencia 2 a 10 % en peso de al menos un copolímero en bloque ABA o AB,
- 10 (e) 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,2 a 4,0 % en peso y con particular preferencia 0,3 a 3,0 % en peso de al menos un iniciador para la polimerización radical,
- (f) de 0 a 15 % en peso, preferiblemente de 0 a 5 % en peso y con particular preferencia de 0 % en peso de partículas de polímero de núcleo-cubierta,
- 15 (g) 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso y con particular preferencia 0 a 10 % en peso de relleno,
- (h) 0 a 1,0 % en peso, preferiblemente 0 a 0,7 % en peso y con particular preferencia 0 a 0,5 % en peso de absorbente UV,
- 20 (i) 0 a 0,5 % en peso, preferiblemente 0 a 0,1 % en peso y con particular preferencia 0 a 0,05 % en peso de abrillantador óptico y
- (j) 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso y con particular preferencia 0,05 a 5 % en peso de otros aditivos.
- 25

Se prefieren especialmente los materiales dentales con la siguiente composición:

- 30 (a) de 30 a 70 % en peso, preferiblemente de 30 a 61 % en peso y con particular preferencia de 40 a 60 % en peso de al menos un mono(met)acrilato de la fórmula (I),
- (b) de 20 a 60 % en peso, preferiblemente de 30 a 55 % en peso y con particular preferencia de 33 a 55 % en peso de al menos un telequelo de di[met]acrilato de uretano de la fórmula (II),
- 35 (c) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso y con particular preferencia 0 % en peso de otros monómeros de di(met)acrilato,
- (d) 2 a 12 % en peso, preferiblemente 2 a 10 % en peso y con particular preferencia 3 a 8 % en peso de al menos un copolímero en bloque ABA o AB,
- 40 (e) 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,2 a 4 % en peso y con particular preferencia 0,3 a 3,0 % en peso de al menos un fotoiniciador,
- (f) de 0 a 15 % en peso, preferiblemente de 0 a 5 % en peso y con particular preferencia de 0 % en peso de partículas de polímero de núcleo-cubierta,
- 45 (g) 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso y con particular preferencia 0 a 10 % en peso de relleno,
- (h) 0 a 1,0 % en peso, preferiblemente 0 a 0,7 y con particular preferencia 0 a 0,5 % en peso de absorbente UV,
- 50 (i) 0 a 0,5 % en peso, preferiblemente 0 a 0,1 % en peso y con particular preferencia 0 a 0,05 % en peso de abrillantador óptico y
- 55 (j) 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso y con particular preferencia 0,02 a 5 % en peso de otros aditivos.

60 A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes de peso aquí mencionados se refieren a la masa total del material dental.

Según la invención, se prefieren especialmente los materiales dentales que contienen

- 65 (a) 40 a 61 % en peso de (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de 2-(o-bifeniloxi)etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-[(benciloxicarbonil)amino]etilo, (met)acrilato de 1-fenoxipropan-2-ilo, (met)acrilato de 2-(benciloxi)etilo, (met)acrilato de (2-(metacrililoiloxi)etilo, (met)acrilato de 3-

fenoxibencilo, (met)acrilato de fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-benciloxietilo, (met)acrilato de 2-benzoiloxietilo, éster metílico del ácido 2-(met)acrililoxibenzoico, (met)acrilato de 2-feniletilo, (met)acrilato de triciclodecano, metil(met)acrilato de triciclodecano y/o metacrilato de 2-(p-cumilfenoxi)etilo,

5 (b) 33 a 55 % en peso de al menos un telequelo de di(met)acrilato de uretano con una masa molecular promedio en número de 750-2000 g/mol y con al menos 4 grupos uretano, preparado mediante la reacción de 1 mol de bisfenol A etoxilado o propoxilado, decandiol o dodecandiol con 2 moles de isoforondiisocianato (IPDA) y posterior reacción con 2 moles de metacrilato 2-hidroxi etilo (HEMA) o metacrilato de hidroxipropilo (HPMA),

10 (c) 0 % en peso adicional de monómeros de di(met)acrilato,

(d) 2 a 10 % en peso de al menos un copolímero en bloque ABA o AB, estando el bloque A compuesto de bloques de construcción de policaprolactona oligomérica, poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoóxido), poli(oxietileno), poli(oxipropileno) o poli(met)acrilato y estando el bloque B compuesto de bloques de construcción de poli(dimetilsiloxano), poli(isopreno), poli(vinilacetato), poli(isobuteno), cis-poli(butadieno) o poli(etileno),

15 (e) 0 % de polímeros de núcleo-cubierta,

(f) 0,1 a 5,0 % en peso de al menos un fotoiniciador y

20 (g) 0,2 a 5 % en peso de uno o más aditivos adicionales.

Los materiales dentales según la invención se caracterizan por una alta tenacidad a la fractura y trabajo de fractura y, al mismo tiempo, una buena resistencia a la flexión y un módulo E relativamente alto, medido a 37°C en agua, que corresponde a las condiciones bucales. Los materiales también tienen alta transparencia y baja viscosidad. Una ventaja particular es que los materiales dentales todavía tienen un alto nivel de transparencia y un color inherente bajo incluso después del curado.

Por el contrario, los polímeros de núcleo-cubierta utilizados en la técnica anterior como modificadores de impacto generalmente provocan una reducción más o menos pronunciada de la transparencia, lo que resulta desventajoso para los procesos generativos. Se encontró que los copolímeros en bloque (d) permiten una mejora en la tenacidad a la fractura, pero dan como resultado solo un deterioro relativamente pequeño de la transparencia en comparación con los polímeros de núcleo-cubierta. Dado que se requiere una cantidad significativamente menor que copolímeros de bloque (d) para lograr la tenacidad a la fractura deseada en comparación con los polímeros de núcleo-cubierta, los copolímeros de bloque (d) permiten la producción de materiales con alta transparencia que son ideales para procesos generativos.

El efecto de mejora de la tenacidad a la fractura de los polímeros en bloque (d) es particularmente pronunciado cuando la densidad de reticulación  $v_c$  de los materiales está comprendido en un rango de 300 a 5000 mol/m<sup>3</sup> y preferiblemente de 400 a 3000 mol/m<sup>3</sup>. Aunque una mayor densidad de reticulación aumenta la resistencia a la flexión y el módulo E, conduce a una menor resistencia a la fractura de los polímeros. La reducción de la densidad de enlaces cruzados aumenta la tenacidad a la fractura, pero tiene un efecto perjudicial sobre la resistencia a la flexión y el módulo E.

45 Se logra una densidad de reticulación en el rango preferido utilizando telequelos de di(met)acrilato de uretano (b) con una masa molecular promedio en número de 750 a 2000 g/mol como reticulantes, con lo cual la densidad de reticulación se puede ajustar finamente agregando pequeñas cantidades de di(met)acrilatos monoméricos.

50 Según la invención se prefieren especialmente materiales con una transparencia  $\geq 60$  %, preferiblemente  $\geq 70$  % y con mayor preferencia  $\geq 80$  % y una viscosidad preferiblemente  $\leq 10,0$  Pa s, con especial preferencia  $\leq 5,0$  Pa s. La transparencia se mide como se ha descrito anteriormente según la norma ISO 10526:1999. La viscosidad se determina utilizando un viscosímetro de cono y placa como se ha descrito anteriormente.

55 Los materiales según la invención tienen una tenacidad a la fractura  $K_{m\acute{a}x}$  después del endurecimiento mayor que 1,1 MPa m<sup>1/2</sup>, preferiblemente mayor que 1,2 MPa m<sup>1/2</sup>, de manera especialmente preferible mayor que 1,4 MPa m<sup>1/2</sup> y un trabajo de fractura FW mayor que 250 J/m<sup>2</sup>, preferiblemente mayor que 300 J/m<sup>2</sup>, con especial preferencia mayor que 400 J/m<sup>2</sup>. Por lo tanto, las piezas fabricadas con estos materiales pueden soportar un alto grado de deformación sin romperse. No es posible lograr una alta transparencia combinada con un alto trabajo de fractura con polímeros de núcleo-cubierta.

60 La determinación de la tenacidad a la fractura  $K_{m\acute{a}x}$  y el trabajo de fractura FW se lleva a cabo según la norma ISO 20795-1:2013 en una prueba de flexión de 3 puntos con una longitud de 32 mm. La determinación de  $K_{m\acute{a}x}$  y FW se basan en los principios teóricos del factor de intensidad de tensión  $K_{Ic}$ . La tenacidad a la fractura  $K_{m\acute{a}x}$  es el factor de intensidad de tensión máxima, también conocido como factor de intensidad de tensión en carga máxima, y se calcula de la siguiente manera:

## ES 3 023 519 T3

$$K_{max} = \left( \frac{P_{max} \cdot S}{B \cdot \Pi'^{\tau}} \right) \cdot f(x) \cdot 0.031 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$$

Con

$$f(x) = 3 \cdot \sqrt{x} \frac{1.99 - x(1-x) \cdot |2.15 - 3.93x + 2.7x^2|}{2(1+2x) \cdot (1-x)^{\tau}}$$

Donde

$$x = \frac{a}{\Pi'}$$

y W es la altura de la muestra de prueba (= 8 mm), B es el espesor de la muestra de prueba (= 4 mm), a es la longitud de la grieta (= 3 mm + profundidad de la grieta con una cuchilla de afeitar), S es la longitud de apoyo (= 32 mm) y  $P_{max}$  la presión máxima durante la prueba.

El trabajo de fractura FW (trabajo de fractura, trabajo de fractura total) se calcula de la siguiente manera:

$$F\Pi' = \frac{U}{2B(\Pi' - a)} \cdot 1000 \text{ J/m}^2$$

donde U es la energía total requerida para la fractura de la muestra (integral del gráfico de carga/desplazamiento) y es necesaria para crear las dos nuevas superficies de fractura  $B(W - a)$ . Este parámetro describe la resistencia del material a la propagación de grietas.

Después del endurecimiento, los materiales según la invención tienen una buena resistencia a la flexión y un módulo de flexión relativamente bueno, así como una buena tenacidad a la fractura y un alto trabajo de fractura. Las piezas moldeadas obtenidas mediante el curado de los materiales según la invención tienen una alta rigidez y ofrecen una alta resistencia a la deformación sin romperse. Se prefieren materiales que, después del curado, tienen una resistencia a la flexión, determinada según la norma ISO20795-1:2013, de al menos 40 MPa, más preferiblemente 50 MPa o más, y lo más preferiblemente 60 MPa o más. Además, los materiales curados tienen preferiblemente un módulo de flexión, determinado según la norma ISO20795-1:2013, de al menos 1000 MPa, preferiblemente de 1300 MPa o más, más preferiblemente de 1500 MPa o más, lo más preferiblemente de 2000 MPa o más, y lo más preferiblemente de 2500 MPa. Además, los materiales tienen una tenacidad a la fractura  $K_{máx}$  de 1,1 MPa  $\text{m}^{1/2}$  o más, preferiblemente 1,2 MPa  $\text{m}^{1/2}$  o más, con particular preferencia 1,4 MPa  $\text{m}^{1/2}$  o mayor y un trabajo de fractura FW de 250 J/m<sup>2</sup> o más, preferiblemente 300 J/m<sup>2</sup> o más, con particular preferencia 400 J/m<sup>2</sup> o más. Los materiales especialmente preferidos son aquellos con una resistencia a la flexión de 60 a 100 MPa, un módulo de flexión de 2000 a 2500 MPa y una tenacidad a la fractura  $K_{máx}$  de 1,4 a 2,5 MPa  $\text{m}^{1/2}$  y un trabajo de fractura FW de 400 a 800 J/m<sup>2</sup>.

Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, los materiales después del endurecimiento tienen una resistencia a la flexión de 50 MPa o más, medida según ISO220795-1:2013, y un trabajo de fractura de 250 J/m<sup>2</sup> o más y un valor  $K_{máx}$  (factor máximo de intensidad de tensión) de al menos 1,2 MPa  $\text{m}^{0.5}$ .

Debido a las propiedades mencionadas anteriormente, los materiales según la invención son muy adecuados para su uso como materiales dentales, por ejemplo: como material protésico o de recubrimiento, y en particular para la producción o reparación de piezas moldeadas dentales, como restauraciones dentales, prótesis, dientes artificiales, incrustaciones, restauraciones parciales, coronas, puentes, plantillas de perforación, férulas (férulas de mordida), piezas de prueba y dispositivos de ortodoncia, como férulas correctoras de plástico, los llamados alineadores y posicionadores. Las piezas moldeadas mencionadas también son objeto de la invención. Los materiales dentales según la invención se utilizan preferiblemente de forma extraoral, es decir, no con fines terapéuticos.

Otro objetivo de la presente invención es un método para producir cuerpos moldeados dentales, en particular para producir los componentes dentales mencionados anteriormente, en cuyo caso una composición según la invención se cura con ayuda de luz para producir el cuerpo moldeado dental. La producción o reparación de piezas moldeadas dentales se lleva a cabo preferiblemente de forma extraoral, de forma especialmente preferida mediante un proceso generativo, más preferiblemente mediante impresión 3D o un proceso basado en litografía, como, por ejemplo, estereolitografía.

La producción estereolitográfica de piezas moldeadas se lleva a cabo preferiblemente digitalizando directa o indirectamente en el ordenador el diente o los dientes que se van a restaurar para crear una imagen virtual de la situación del diente, para luego usar esta imagen para construir un modelo de la restauración o prótesis dental en el ordenador y luego producir este modelo mediante fabricación estereolitográfica generativa.

Después de crear el modelo virtual de la pieza dental que se va a fabricar, la composición según la invención se polimeriza mediante irradiación luminosa selectiva. La restauración o prótesis dental se construye preferiblemente capa sobre capa polimerizando sucesivamente una pluralidad de capas delgadas con la sección transversal deseada. Después de la construcción en capas de la restauración o prótesis, es preferible eliminar el exceso de resina residual. Esto puede realizarse mediante métodos mecánicos adecuados (por ejemplo, hilado o soplado) o mediante tratamiento con un disolvente adecuado, como un alcohol como el etanol o el isopropanol, una cetona como la acetona o un éster como el acetato de etilo. Posteriormente, se lleva a cabo preferiblemente un recubrimiento posterior mediante calentamiento o, más preferiblemente, irradiando la pieza de trabajo con luz de una longitud de onda adecuada, como irradiación con luz de una intensidad de, por ejemplo, 160 mW/cm<sup>2</sup> a 405 nm. Cuando se utilizan dos fotoiniciadores, resulta ventajosa la irradiación con dos longitudes de onda diferentes. Preferiblemente, la pieza de trabajo se calienta a una temperatura superior a 50 °C simultáneamente o en un paso posterior. Las propiedades mecánicas se pueden mejorar mediante postratamiento fotoquímico y/o térmico.

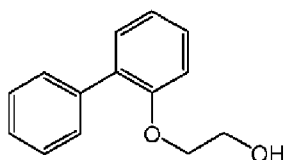
La invención se explica a continuación con más detalle mediante ejemplos.

### Ejemplos de realización

#### Ejemplo 1

Síntesis de metacrilato de 2-(2-bifeniloxi)etilo (monometacrilato aromático)

1.º paso: 2-(2-bifenil)oxietanol



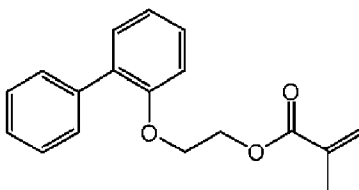
En un reactor de doble encamisado, se añadieron 2,55 kg (15,0 mol) de 2-fenilfenol, 0,12 kg (0,75 mol) de yoduro de potasio y 0,17 kg (0,75 mol) de cloruro de benciltrietilamonio a una solución de 0,90 kg (22,5 mol) de hidróxido de sodio en 15,0 kg de agua. La solución se calentó a 60 °C (temperatura interna) y al mismo tiempo se inició la adición gota a gota de 1,81 kg (22,5 mol) de 2-cloroetanol. Una vez completada la adición, la mezcla se agitó a 60 °C durante 48 h. Para el tratamiento, la mezcla se diluyó con 6,0 l de tolueno y, después de la separación de fases, la fase acuosa se extrajo dos veces con 3,0 l de tolueno en cada caso. Las fases de tolueno combinadas se lavaron 3 veces con 4,0 l de solución de hidróxido de sodio 1 N, 3 veces con 4,0 l de ácido clorhídrico 1 N y 3 veces con 3,0 l de agua. El tolueno se eliminó por destilación al vacío. Después de la recristalización en tolueno, se obtuvieron 2,77 kg (86 % de rendimiento) de 2-(2-bifenil)oxietanol como un sólido cristalino incoloro (p.f.: 74-75 °C) con una pureza de >99 % (CG).

<sup>1</sup>RMN-H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,86 (t, J = 6,5 Hz, 1H, OH), 3,78-3,81 (m, 2H, HOCH<sub>2</sub>), 4,04 (t, J = 4,6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6,98-7,08, 7,28-7,34, 7,38-7,42 y 7,50-7,52 (4 m, 2H, 3H, 2H, 2H, =CH).

<sup>13</sup>RMN-C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 61,4 y 70,3 (OCH<sub>2</sub>), 113,5 (C-6), 121,7 (C-4), 127,1, 128,7 y 131,0 (C-3, C-5, C-4'), 128,1 y 129,4 (C-2', C-3', C-5', C-6'), 131,5 y 138,4 (C-2, C-1'), 155,4 (C-1).

IR (RTA con diamante): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3329 (br, m, OH), 3056 (m, =CH), 2918 y 2866 (m, CH<sub>2</sub>), 1596 y 1584 (m, C=C), 1502 y 1483 (s, aromático), 1431 (s, CH<sub>2</sub>), 1260 y 1077 (s, COC), 1054 (s, COH), 749, 730 y 700 (vs, =CH).

2.º paso: metacrilato de 2-(2-bifeniloxi)etilo



En un reactor de doble encamisado, se añadieron 0,75 kg (7,4 mol) de trietilamina, 37,9 g (0,31 mol) de 4-dimetilaminopiridina y 0,35 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol a una solución de 1,33 kg (6,2 mol) de 2-(2-bifenil)oxietanol en 13,0 l de cloruro de metileno. A 0 °C (temperatura interna), se añadió gota a gota una solución de 1,14 kg (7,4 mol) de anhídrido metacrílico y se agitó durante 2 h más a esta temperatura y durante 20 h a 20 °C. Luego, la solución se lavó 3 veces con 4,0 l de ácido clorhídrico 1 N, 3 veces con 4,0 l de solución

de hidróxido de sodio 1 N y 3 veces con 4,0 l de agua. La fase orgánica se estabilizó con 0,09 g de fenotiazina. Después de eliminar el disolvente, se obtuvieron 1,71 kg (rendimiento del 98 %) de metacrilato de 2-(2-bifeniloxi)etilo (BPOEMA) como un aceite casi incoloro con una pureza del 96,45 % (CG).

5  $^1\text{RMN-H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1,93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,19 y 4,41 (2 t, en cada caso  $J = 4,8$  Hz, e cada caso 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5,55 y 6,08 (2 s, cada uno 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 6,95-7,06, 7,26-7,30, 7,33-7,37 y 7,52-7,55 (4 m, 2H, 2H, 3H, 2H,  $=\text{CH}$ ).

10  $^{13}\text{RMN-C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 18,3 ( $\text{CH}_3$ ), 63,0 y 66,5 ( $\text{OCH}_2$ ), 113,1 (C-6), 121,7 (C-4), 126,0 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 126,9, 128,6, 131,1 (C-3, C-5, C-4'), 127,9 y 129,6 (C-2', C-3', C-5', C-6'), 131,3 y 138,3 (C-2, C-1'), 136,1 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 155,4 (C-1), 167,2 (C=O).

15 IR (RTA con diamante):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3027 (w,  $=\text{CH}$ ), 2955 y 2900 (w,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1716 (vs, C=O), 1636 (m, C= $\text{C}_{\text{metacril}}$ ), 1598 y 1584 (m, C= $\text{C}_{\text{aromático}}$ ), 1504 y 1482 (m, s, aromático), 1434 (s,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1261 y 1125 (véase  $\text{COC}_{\text{éster}}$ ), 1157 (en comparación con  $\text{COC}_{\text{éster}}$ ), 939 (s,  $=\text{CH}_{\text{metacril}}$ ), 751, 733 y 697 (vs,  $=\text{CH}_{\text{aromático}}$ ).

La viscosidad rotacional de BPOEMA se determinó utilizando un reómetro MCR (Anton Paar GmbH, Austria) a  $\eta = 0,01$  Pa s. El índice de refracción de BPOEMA se determinó utilizando un refractómetro ABBE 5 (Bellingham+Stanley, Reino Unido) para  $n_D^{20} = 1,5729$ . La densidad de BPOEMA se determinó utilizando un densímetro de curva DS 7000 (Küss) a 1,119  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Se determinó una contracción de polimerización de sólo 7,4 % en volumen para el monómero.

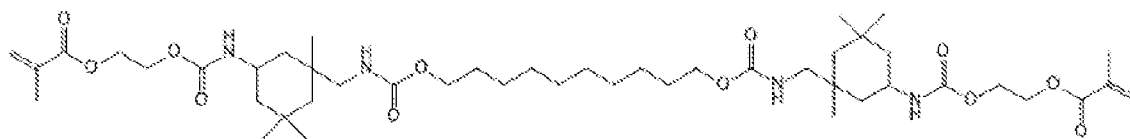
#### Ejemplo 2

25 Síntesis de telequelos de dimetacrilato de uretano según la invención

Método general para la reacción de dioles con diisocianatos y recubrimiento terminal HEMA (1:2:2)

30 Una mezcla de 1 equivalente de diol, 2 equivalentes de isoforondiisocianato (IPDI) y 700 ppm (en relación con IPDI) de Metatina 712 se calentó a 40 °C. El diol se disolvió completamente y la mezcla se calentó a aproximadamente 110 °C. Una vez que la reacción exotérmica se hubo atenuado, la mezcla se agitó durante 1 h a una temperatura del baño de 80 °C antes de agregar gota a gota 2 equivalentes de metacrilato 2-hidroxietilo (HEMA, estabilizado con 30 ppm (basado en el 100 % del producto) BHT). Una vez atenuada la reacción exotérmica, se continuó agitando durante otros 10 min a 90 °C. La integridad de la reacción se comprobó mediante espectroscopia IR y RMN. Los aductos se obtuvieron como resinas incoloras, de muy viscosas a quebradizas.

40 A. Aducto de 1,10-decandiol-IPDI-HEMA (1:2:2), mezcla de isómeros (DMA-Telequelo-1, masa molecular: 879,15 g/mol)

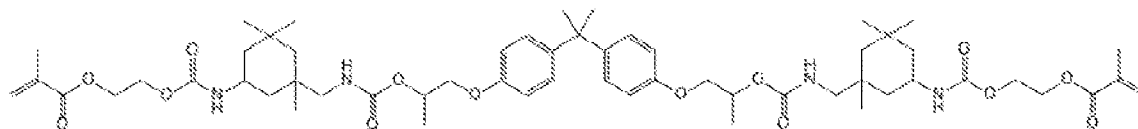


Se utilizó 1,10-decandiol como diol.

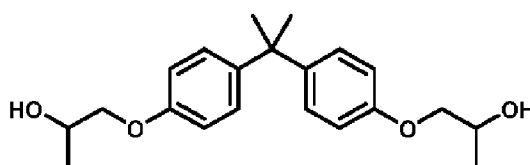
45  $^1\text{RMN}$  de H (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,85-0,97, 1,01-1,06, 1,19-1,38 y 1,59-1,75 [4 m, 46H,  $(\text{CH}_2)_8$ ,  $\text{CH}_2$ , ciclo,  $\text{CH}_3$ , ciclo], 2,03 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , metacrilato), 2,81-2,98 y 3,20-3,33 (2 m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3,65-3,88 [m, 2H,  $\text{NCH}$ ], 3,98-4,11 (m, 4H,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8$ ), 4,26-4,40 (m, 8H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 4,57-4,94 (m, 4H,  $\text{NH}$ ), 5,60 y 6,14 (2 s, en cada caso 2H,  $=\text{CH}_2$ ).

50 IR (RTA con diamante):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3341 (br,  $\text{NH}$ ), 2927 y 2856 (m, C-H), 1695 (vs, C=O), 1638 (m, C=C), 1526 (s,  $\text{NH}$ ), 1456 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1366 (m,  $\text{CH}_3$ ), 1236 (C-N), 1167 y 1039 (s, m,  $\text{COC}$ ), 942 (m,  $=\text{CH}$ ), 774 [m,  $(\text{CH}_2)_8$ ].

55 B. Aducto de bisfenol A-IPDI-HEMA (1:2:2), mezcla de isómeros (DMA-Telequelo-2, masa molecular: 1049,31 g/mol)



Se utilizó un derivado de bisfenol A con grupos isopropoxi colgantes como diol según la siguiente fórmula:



5

$^1\text{RMN}$  de H (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,86-1,06, 1,18-1,21, 1,29-1,40 y 1,62-1,75 [4 m, 42H,  $\text{CH}_2$ , ciclo,  $\text{CH}_3$ ], 1,95 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , metacrilato), 2,87-2,99 y 3,19-3,36 (2 m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3,67-3,88 [m, 2H,  $\text{NCH}$ ], 3,91-4,03 y 4,09-4,22 (2 m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 4,26-4,40 y 4,50-5,18 (2 m, 14H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ , NH), 5,59 y 6,15 (2 s, en cada caso 2H,  $=\text{CH}_2$ ), 6,80 y 7,12 (2 d, en cada caso 4H,  $=\text{CH}$ ).

10

IR (RTA con diamante):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3341 (br, NH), 2955 y 2860 (m, C-H), 1705 (vs, C=O), 1640 (w, C=C), 1608 (w, aromático), 1507 (s, NH), 1456 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1385 (m,  $\text{CH}_3$ ), 1231 (C-N), 1155 y 1043 (s, m, COC), 941 (m,  $=\text{CH}$ ), 829 (m,  $=\text{CH}_{\text{aromático}}$ ).

15

### Ejemplo 3

Síntesis del copolímero en bloque PCL(1600)-b-PDMS(3200)-b-PCL(1600) (PO-277)

20

1.º paso: 3-aminopropildimetilsilanoato de tetrametilamonio

Bajo una atmósfera de gas protector, una mezcla de 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano (2,49 g, 10,0 mmol) e hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (3,62 g, 20 mmol) en tetrahidrofurano (THF; 10 ml) se calentó a reflujo durante 3 h. Se eliminó el disolvente por destilación y el radical se calentó a 50 °C al vacío fino. El radical amarillento se recrystalizó en THF (20 ml). Se obtuvieron 3,17 g (15,4 mmol; 77 %) de un sólido blanco.

25

$^1\text{RMN}$  de H ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 3,16 (s, 12H;  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ), 2,37(t, 2H;  $\text{J} = 7,1$  Hz;  $\text{N-CH}_2$ ), 1,28 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 0,14 (m, 2H;  $\text{Si-CH}_2$ ), -0,33 (s, 6H;  $\text{Si-CH}_3$ ).

30

2.º paso: polidimetilsiloxano- $\alpha\omega$ -dipropil-3-amina: PDMS(3200)

Una mezcla de 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano (4,98 g, 20,0 mmol) y octametilciclotetrasiloxano (12,00 g, 40 mmol) se calentó a 80 °C bajo una atmósfera de gas protector. Se añadió 3-aminopropildimetilsilanoato de tetrametilamonio (20 mg) y se continuó agitando a 80 °C. Después de 30 min, se añadió lentamente, gota a gota, octametilciclotetrasiloxano saturado con argón (56,00 g, 0,192 mol). La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 18 h más y luego se calentó a 150 °C durante 30 min para descomponer el catalizador. Luego se eliminaron los componentes volátiles mediante vacío fino. Se obtuvieron 65,30 g (88 %) de un aceite incoloro.

35

$^1\text{RMN}$  de H ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2,64 (t, 4H;  $\text{J} = 7,0$  Hz;  $\text{N-CH}_2$ ), 1,43 (m, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 0,51 (m, 4H;  $\text{Si-CH}_2$ ), 0,05 (s, 250H;  $\text{Si-CH}_3$ ).

40

3.º paso: copolímero en bloque PCL(1600)-b-PDMS(3200)-b-PCL(1600)

Se calentó una mezcla de PDMS(3200) (20,00 g) y  $\epsilon$ -caprolactona (20,40 g) a 80 °C. Después de 1 h, se añadió bis(2-etilhexanoato) de estaño (10 mg) y la temperatura del baño se aumentó gradualmente a 130 °C en 0 min. La mezcla de reacción, ahora transparente, se agitó durante 5 h más a 130 °C. Posteriormente se eliminaron los componentes volátiles mediante destilación al vacío fino. Se obtuvieron 39,50 g (98 %) del copolímero en bloque como un sólido ceroso, ligeramente amarillento.

50

$^1\text{RMN}$  de H ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 3,99 (t, 55H;  $\text{J} = 6,8$  Hz;  $\text{O-CH}_2$ ), 3,57 (t, 4H;  $\text{J} = 6,8$  Hz;  $\text{HO-CH}_2$ ), 3,15 (q, 4H;  $\text{J} = 6,8$  Hz;  $\text{N-CH}_2$ ), 2,24 (t, 55H;  $\text{J} = 7,5$  Hz;  $\text{C(O)-CH}_2$ ), 2,10 (t, 4H;  $\text{J} = 7,5$  Hz;  $\text{N-CH}_2$ ), 1,58 (m, 118H;  $\text{CH}_2$ ), 1,32 (m, 59H;  $\text{CH}_2$ ), 0,46 (m, 4H;  $\text{Si-CH}_2$ ), 0,02 (s, 250H;  $\text{Si-CH}_3$ ).

55

## Ejemplo 4

## Síntesis del copolímero en bloque PMMA(1200)-b-PDMS(3200)-b-PMMA(1200)

5 1.º paso:  $\alpha$ ,  $\omega$ -(2-bromoisobutirilaminopropil)-poli(dimetilsiloxano)

Se añadió gota a gota bromuro de ácido  $\alpha$ -bromoisobutírico (1,44 g; 6,24 mmol) a una solución de PDMS(3200) (6,66 g; 2,08 mmol) y trietilamina (0,84 g; 8,44 mmol) disuelta en THF (100 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h con enfriamiento con hielo y durante 18 h a temperatura ambiente. La suspensión se filtró y el filtrado se concentró en un evaporador rotatorio. El aceite incoloro se disolvió en diclorometano (100 ml) y se lavó con solución acuosa saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 x 50 ml), ácido clorhídrico (0,2 N, 2 x 50 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (100 ml), se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio. Los componentes volátiles se eliminaron mediante vacío fino. Se obtuvieron 6,32 g (1,81 mmol; 87 %) de un líquido ligeramente amarillento.

15 <sup>1</sup>RMN de H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 3,22 (m, 4H; N-CH<sub>2</sub>), 1,92 (s, 12H; C-CH<sub>3</sub>), 1,54 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 0,53 (m, 4H; Si-CH<sub>2</sub>), 0,05 (s, 258H; Si-CH<sub>3</sub>).

## 20 2.º paso: copolímero en bloque PMMA(1200)-b-PDMS(3200)-b-PMMA(1200)

En condiciones de gas inerte,  $\alpha$ ,  $\omega$ -(2-bromoisobutirilaminopropil)-poli(dimetilsiloxano) (6,22 g; 1,78 mmol), cloruro de cobre(I) (0,35 g; 3,56 mmol) y N,N,N',N',N"-pentametildietilentiaramina (0,62 g; 3,56 mmol) se trataron con tolueno (50 ml) y la solución se desgasificó. Se añadió metilmetacrilato (7,78 g; 77,7 mmol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 30 min y luego se calentó a 90 °C durante 20 h. Después de enfriar, la solución se filtró a través de óxido de aluminio neutro. El filtrado se concentró en un evaporador rotatorio. El radical se disolvió en diclorometano y se filtró a través de gel de sílice. El filtrado se concentró en un evaporador rotatorio y el radical se secó al vacío fino. Se obtuvieron 8,77 g (1,49 mmol; 84 %) del copolímero en bloque como un sólido amarillento.

30 <sup>1</sup>RMN de H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 3,53 (s, 72H; O-CH<sub>3</sub>), 3,28-3,03 (m, 4H; N-CH<sub>2</sub>), 2,20-1,12 (m, 64H; C-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1,13-0,63 (m 72H, CH<sub>3</sub>), 0,55-0,40 (m, 4H; SiCH<sub>2</sub>), 0,0 (s, 252H, Si-CH<sub>3</sub>).

## Ejemplo 5

## 35 Síntesis del copolímero en bloque PCL(2500)-b-PDMS(3200)-b-PCL(2500)

Se calentó una mezcla de PDMS(3200) (20,00 g) y  $\epsilon$ -caprolactona (30,60 g) a 80 °C. Después de 1 h, se añadió bis(2-etilhexanoato) de estaño (10 mg) y la temperatura del baño se aumentó gradualmente a 130 °C en 30 min. La mezcla de reacción, ahora transparente, se agitó durante 5 h más a 130 °C. Posteriormente se eliminaron los componentes volátiles mediante destilación al vacío fino. Se obtuvieron 49,00 g (97 %) de un sólido ceroso, ligeramente amarillento.

45 <sup>1</sup>RMN de H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 3,99 (t, 86H; J = 6,8 Hz; O-CH<sub>2</sub>), 3,57 (t, 4H; J = 6,8 Hz; HO-CH<sub>2</sub>), 3,15 (q, 4H; J = 6,8 Hz; N-CH<sub>2</sub>), 2,24 (t, 86H; J = 7,5 Hz; C(O)-CH<sub>2</sub>), 2,10 (t, 4H; J = 7,5 Hz; N-CH<sub>2</sub>), 1,60-1,54 (m, 180H; CH<sub>2</sub>), 1,34-1,29 (m, 90H; CH<sub>2</sub>), 0,51-0,40 (m, 4H; Si-CH<sub>2</sub>), 0,02 (s, 250H; Si-CH<sub>3</sub>).

## Ejemplo 6

## 50 Síntesis del copolímero en bloque PCL(3200)-b-PDMS(3200)-b-PCL(3200)

Se calentó una mezcla de PDMS(3200) (15,00 g) y  $\epsilon$ -caprolactona (30,60 g) a 80 °C. Después de 1 h, se añadió bis(2-etilhexanoato) de estaño (10 mg) y la temperatura del baño se aumentó gradualmente a 130 °C en 30 min. La mezcla de reacción, ahora transparente, se agitó durante 5 h más a 130 °C. Posteriormente se eliminaron los componentes volátiles mediante destilación al vacío fino. Se obtuvieron 44,20 g (97 %) de un sólido ceroso, ligeramente amarillento.

55 <sup>1</sup>RMN de H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 3,99 (t, 106H; J = 6,8 Hz; O-CH<sub>2</sub>), 3,57 (t, 4H; J = 6,8 Hz; HO-CH<sub>2</sub>), 3,15 (q, 4H; J = 6,8 Hz; N-CH<sub>2</sub>), 2,24 (t, 106H; J = 7,5 Hz; C(O)-CH<sub>2</sub>), 2,10 (t, 4H; J = 7,5 Hz; N-CH<sub>2</sub>), 1,60-1,54 (m, 220H; CH<sub>2</sub>), 1,34-1,29 (m, 110H; CH<sub>2</sub>), 0,51-0,40 (m, 4H; Si-CH<sub>2</sub>), 0,02 (s, 250H; Si-CH<sub>3</sub>).

## 60 Ejemplo 7

## Producción de resinas de polimerización y SL

65 Los componentes enumerados en la Tabla 1 se mezclaron de forma homogénea en las cantidades especificadas. Para ello, todos los componentes sólidos (copolímero en bloque o partículas de núcleo-cubierta,

fotoiniciador) se disolvieron en los monómeros en un mezclador planetario o mezclador de velocidad mientras se agitaba, si era necesario también mientras se calentaba a 50 °C. Luego se añadieron los telequelos de dimetacrilato de uretano y se continuó agitando hasta lograr una mezcla homogénea. Los copolímeros en bloque podrían incorporarse fácilmente a las mezclas. Para incorporar partículas de núcleo-cubierta, se utilizó un mezclador rotor-estator (Ultra-Turrax T-25) a una velocidad de 3000 rpm. Homogeneizado durante 30 min. A continuación, las mezclas se desairearon en el mezclador planetario.

Las muestras de prueba se produjeron utilizando las formulaciones n.º 5 y n.º 6 en un proceso de abajo hacia arriba utilizando una impresora de estereolitografía (PrograPrint PR5, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein). La impresora expuso las muestras utilizando tecnología DLP con una longitud de onda de 388 nm y una potencia de 10 mW/cm<sup>2</sup> y un tamaño de píxel de 50 µm en una estructura en capas. El espesor de capa fue en cada caso de 100 µm. La resina residual se eliminó con isopropanol. Para este fin, las muestras de prueba junto con la plataforma de construcción (PrograPrint Stage) se limpiaron dos veces con un dispositivo PrograPrint Clean (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) en isopropanol fresco mientras se agitaba (primer baño 10 min, segundo baño 5 min) e inmediatamente después se secaron con aire comprimido. A continuación, las muestras de prueba se recubrieron mediante exposición a la luz con una longitud de onda de 405 nm durante 90 s. Esto se realizó utilizando el dispositivo PrograPrint Cure (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein; *software*: ProArt Print Splint, año 2020). A continuación, las muestras de prueba se retiraron de la plataforma de construcción.

Se prepararon muestras de prueba en moldes metálicos con las composiciones restantes de la Tabla 1, que se irradiaron por ambos lados con una fuente de luz dental (PrograPrint Cure, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein; *software*: ProArt Print Splint, año: 2020) y así se curaron.

El posterior procesamiento y almacenamiento de las muestras de prueba se llevó a cabo de conformidad con las especificaciones pertinentes de las siguientes regulaciones. La resistencia a la flexión (RF) y el módulo de flexión (MF) se determinaron según la norma ISO-4049 (Odontología: Materiales de restauración a base de polímeros). Para este fin, las muestras de prueba se almacenaron previamente en seco durante 24 h a temperatura ambiente o en agua durante 24 h a 37 °C. Además, se midieron la resistencia a la flexión y el módulo de flexión según la norma ISO 20795-1:2013 (Odontología. Polímeros de base. Parte 1: Polímeros para base de prótesis dentales). Posteriormente, las muestras de prueba se almacenaron en agua desionizada a 37 °C durante 50 h antes de la medición y luego la medición se llevó a cabo en un tanque controlado termostáticamente bajo agua a 37 °C. La determinación de la tenacidad a la fractura  $K_{m\acute{a}x}$  y los trabajos de fractura FW se realizaron según la norma ISO 20795-1:2013. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 2.

Las formulaciones n.º 1 y n.º 10 son ejemplos de referencia que no contienen ni polímero de núcleo-cubierta ni copolímero en bloque. Aunque estos ejemplos de referencia muestran buena resistencia a la flexión y buen módulo de flexión, los valores de tenacidad a la fractura y trabajo de fractura son pobres e inadecuados para aplicaciones estereolitográficas. Los ejemplos n.º 3, n.º 4 y n.º 14 contienen cada uno partículas de polímero de núcleo-cubierta. En todos los casos, la adición de partículas da como resultado una mejora en la tenacidad a la fractura ( $K_{m\acute{a}x}$  y trabajo de fractura FW).

En el ejemplo n.º 14, se añadió la formulación n.º 10 con un 5 % en peso de partículas de núcleo-cubierta. La adición del polímero de núcleo-cubierta no solo mejora la tenacidad a la fractura, sino que también deteriora significativamente la transparencia. En los ejemplos n.º 12, n.º 13 y n.º 15, se añadió 5 % en peso de un copolímero en bloque como modificador de impacto en lugar de las partículas de núcleo-cubierta. La Tabla 2 muestra que los copolímeros en bloque en todos los casos dan como resultado una mejora significativamente mayor en la tenacidad a la fractura que las partículas de núcleo-cubierta, pero solo dan como resultado un deterioro comparativamente pequeño en la transparencia. El ejemplo n.º 11 muestra que la adición de un 3 % en peso de un copolímero en bloque es suficiente para lograr una mejora similar en la tenacidad a la fractura que la de partículas de núcleo-cubierta al 5 % en peso.

Una comparación de los ejemplos n.º 2 y n.º 3 muestra que aquí también la adición de un 3 % en peso de copolímero en bloque produce aproximadamente la misma mejora en la tenacidad a la fractura que con partículas de núcleo-cubierta al 5 % en peso. El ejemplo n.º 2 se caracteriza por una mayor transparencia en comparación con el ejemplo n.º 3 y confirma que el uso de copolímeros en bloque permite la producción de materiales con alta tenacidad a la fractura y transparencia.

Una comparación de los ejemplos n.º 3 y n.º 4 muestra que, si bien es posible una mejora adicional en la tenacidad a la fractura incrementando la cantidad de partículas de núcleo-cubierta del 5 al 10 % en peso, esto está asociado con un deterioro creciente en la transparencia.

## ES 3 023 519 T3

Tabla 1: composición de las resinas de polimerización y SL (datos en % en peso)

Lote	Dimetacrilato	Telequelo de dimetacrilato de uretano		Mono(met)acrilato			Fotoiniciador Partícula con núcleo	Partícula de núcleo-cubierta	Copolímero en bloque		
	V380 <sup>a)</sup>	Ej. 2a	Ej. 2b	Ej. 1	2-PHEMA <sup>b)</sup>	TCDA <sup>c)</sup>	TPO <sup>d)</sup>	MZ110 <sup>e)</sup>	Ej. 5	Ej. 6	PCL-b-PDMS-b-PCL <sup>f)</sup>
N.º 1*)		49,5			49,5		1,0				
N.º 2		48,0			48,0		1,0				3,0
N.º 3*)		47,0			47,0		1,0	5,0			
N.º 4*)		44,5			44,5		1,0	10,0			
N.º 5		47,0				47,0	1,0				5,0
N.º 6		45,8				45,8	1,0				7,5
N.º 7		48,0		19,0	29,0		1,0				3,0
N.º 8		47,0		19,0	28,0		1,0				5,0
N.º 9	9,6	38,4			48,0		1,0				3,0
N.º 10*)			49,5		49,5		1,0				
N.º 11			48,0		48,0		1,0				3,0
N.º 12			47,0		47,0		1,0		5,0		
N.º 13			47,0		47,0		1,0			5,0	
N.º 14*)			47,0		47,0		1,0	5,0			
N.º 15			47,0		47,0		1,0				5,0
N.º 16			33,0		61,0		1,0				5,0

\*) ejemplo comparativo

5

a) Producto de adición de una mezcla de 0,7 mol de metacrilato 2-hidroxietilo y 0,3 mol de 2-hidroxipropilo metacrilato con 1 mol de  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-m-xililendiisocianato

10

b) 2-fenoxietilo metacrilato

c) Metacrilato de triciclodecano

d) Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (BASF)

15

e) Partículas de polímero de núcleo-cubierta MZ110 (Kaneka)

f) Copolímero en bloque PCL-b-PDMS-b-PCL, siendo la masa molar de los bloques de PDMS de 3200 g/mol y la masa molar de los bloques de PCL de 1600 g/mol

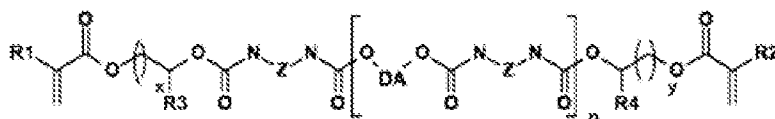
Tabla 2. propiedades de los materiales endurecidos

Lote	Viscosidad <sup>1)</sup> [Pa.s]	Resistencia a módulo de flexión <sup>2)</sup> SC40-40 seco		Resistencia a módulo de flexión <sup>2)</sup> en agua ISO4340		Resistencia a módulo de flexión <sup>2)</sup> SC20705-2		Tenacidad a fractura SC2795-2		Temperatura de transición vítrea <sup>3)</sup> T <sub>g</sub> (°C)	Densidad de red <sup>4)</sup> v <sub>2</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	Transparencia [ % ]
		RF [MPa]	MF [MPa]	RF [MPa]	MF [MPa]	RF [MPa]	MF [MPa]	K <sub>1c</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	PW [kJ/m <sup>2</sup> ]			
N°1)	1,2	128,3	2157	106,3	2262	96,7	2496	0,897	116	66,8	1365	63,6
N°2)	1,6	89,4	2423	78,7	2208	71,4	2090	1,708	349	89,3	1660	81
N°3)	2	60,9	2307	88,5	2362	77,6	2077	1,732	370	n.d.	n.d.	73,1
N°4)	n.d.	106,5	2740	96,1	2451	56,2	1697	2,06	657	n.d.	n.d.	65
N°5)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	56,1	1547	1,637	470	n.d.	n.d.	n.d.
N°6)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	41,9	1036	1,604	516	n.d.	n.d.	n.d.
N°7)	3,3	101,5	2729	87,9	2305	95,9	2553	1,81	287	n.d.	n.d.	n.d.
N°8)	3,6	88,3	2424	86,9	2370	74,5	2146	2,082	577	n.d.	n.d.	n.d.
N°9)	3,9	87,1	2763	88	2591	77,8	2273	1,491	256	n.d.	n.d.	n.d.
N°10)	4,2	117,2	3325	113	3103	96,2	3115	0,859	93	80,4	1060	93,9
N°11)	4,4	103,5	3110	99,3	2960	98,5	2726	1,891	326	n.d.	n.d.	85
N°12)	4,2	112,9	3221	104,7	2919	86,6	2607	2,068	488	n.d.	n.d.	88,2
N°13)	4,8	109,1	3239	104,3	2855	86,5	2624	2,146	546	n.d.	n.d.	83,7
N°14)	3,7	105,9	3105	106,9	3173	96,1	2990	1,96	296	n.d.	n.d.	59,5
N°15)	4,6	66,4	2668	96,3	2940	68,2	2182	2,01	613	n.d.	n.d.	83
N°16)	4,1	107,1	3362	75,7	2381	62,8	1936	1,933	643	n.d.	n.d.	87,6

- 1) Tiempo de curación no determinado.
- 2) Versidad rotacional: determinada utilizando un viscosímetro Anton Paar modelo MCR 301 con dispositivo de medición de masa de 50 µm en modo a una velocidad de corte de 1000 s<sup>-1</sup> a 25 °C.
- 3) Determinada con un espectrómetro iónico óhmico modelo C.M.5 en muestras de prueba de 1 mm de espesor, altamente purificadas en transmisión (230).
- 4) Se determinaron los módulos de almacenamiento y pérdida de las muestras de prueba (25 x 5 x 1 mm) sujeta longitudinalmente entre 25 °C y 250 °C utilizando un resonador Acousto Para modos MCR302 (frecuencia 1 Hz, deformación 0,05%), velocidad de calentamiento 2 K/min, TG corresponde al número del factor de pérdida tan δ (relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento) k.
- 5) La densidad de red se calculó utilizando la fórmula  $\nu = G/(RT)$ , donde G es el módulo de almacenamiento a la temperatura T<sub>g</sub> + 50 K, R es la constante general de los gases, T es la temperatura en T<sub>g</sub> + 50 K.
- 6) Resistencia a la tracción (RT) y módulo de flexión (RF) medidos según ISO 527-40 después de un almacenamiento en seco durante 24 h a T<sub>g</sub>.
- 7) Resistencia a la tracción (RT) y módulo de flexión (RF) medidos según ISO 527-40 después de un almacenamiento durante 24 h a 23 °C en agua.
- 8) Resistencia a la tracción (RT) y módulo de flexión (RF) medidos según ISO 527-40-2.

REIVINDICACIONES

1. Material dental polimerizable por radicales, que comprende al menos un copolímero en bloque ABA o AB (d), al menos un monómero monofuncional polimerizable por radicales (a) y al menos un telequelo de di(met)acrilato de uretano polimerizable por radicales (b), caracterizado por que el telequelo de di(met)acrilato de uretano (b) tiene una masa molar media numérica de 750 a 2000 g/mol y corresponde a la fórmula general (II),



Fórmula II

donde las variables tienen los siguientes significados:

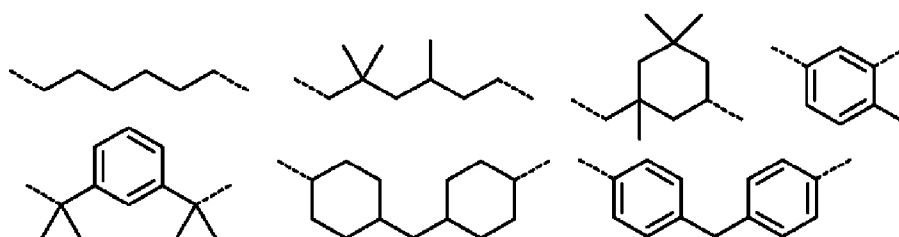
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> independientemente entre sí, en cada caso H o metilo,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> independientemente entre sí, en cada caso H o metilo,

x, y independientemente entre sí en cada caso un número entero de 1 a 11,

n 1, 2 o 3,

Z



DA un elemento estructural que se deriva de un diol HO-DA-OH mediante la escisión de los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo, seleccionándose el diol HO-DA-OH de entre los siguientes compuestos: bisfenol A etoxilado o propoxilado, o-difenilo o p-difenilo con 2 a 6 grupos etoxi o propoxi, alcanodiolos C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que pueden contener de 1 a 4 átomos de O o S en la cadena carbonada, dioles alifáticos cíclicos o policíclicos.

2. Material dental polimerizable por radicales según la reivindicación 1, que comprende

(a) 30 a 70 % en peso, preferiblemente 30 a 61 % en peso y con particular preferencia 40 a 60 % en peso de al menos un mono(met)acrilato aromático, bicíclico o tricíclico,

(b) 20 a 60 % en peso, preferiblemente 30 a 55 % en peso y, de forma especialmente preferida, 33 a 55 % en peso de al menos un telequelo de di(met)acrilato de uretano con una masa molar media numérica de entre 750 y 2000 g/mol,

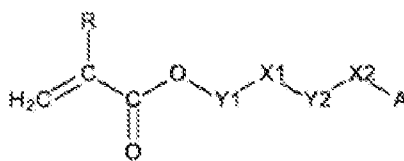
(c) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso y con particular preferencia 0 % en peso de monómero(s) de di(met)acrilato,

(d) 1 a 12 % en peso, preferiblemente 2 a 12 % en peso y con particular preferencia 2 a 10 % en peso de al menos un copolímero en bloque ABA y/o AB, siendo el bloque o bloques A homogéneamente miscibles y no siendo el bloque B homogéneamente miscible con la mezcla de componentes (a) a (c), y

(e) 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,2 a 4,0 % en peso y con particular preferencia 0,3 a 3,0 % en peso de al menos un iniciador para la polimerización radical,

en cada caso con respecto a la masa total del material.

3. Material dental según la reivindicación 1, que comprende como monómero (a) al menos un monometacrilato aromático, bicíclico o tricíclico de Fórmula (I)



Fórmula I

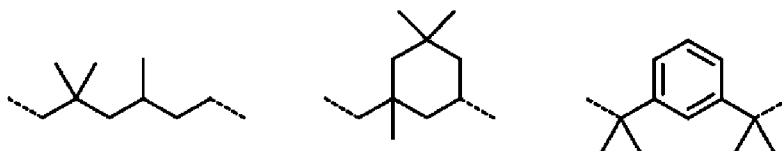
donde las variables tienen los siguientes significados:

- 5 A un grupo aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un grupo alifático bicíclico o tricíclico con 7 a 10 átomos de carbono, pudiendo A no estar sustituido o estar sustituido por uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, grupos alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y/o átomos de cloro;
- 10 R hidrógeno o metilo;
- X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> se omiten independientemente entre sí, o un grupo éter, éster o uretano, donde X<sup>1</sup> se omite si Y<sup>1</sup> se omite y donde X<sup>2</sup> se omite si Y<sup>2</sup> se omite;
- 15 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> se omiten independientemente entre sí o un radical hidrocarburo alifático ramificado o preferiblemente lineal con de 1 a 10 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por 1 a 3 átomos de oxígeno

4. Material dental según la reivindicación 3, que comprende como componente (a) (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de 2-(o-bifeniloxi)etilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de fenetilo, (met)acrilato de 2-[(benciloxycarbonil)amino]etilo, (met)acrilato de 2-[(bencilcarbamoil)oxi]etilo, (met)acrilato de 1-fenoxipropan-2-ilo y (met)acrilato de 2-(p-cumilfenoxi)etilo, (met)acrilato de 2-(benciloxi)etilo, (met)acrilato de 3-fenoxibencilo, (met)acrilato de fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-benciloxietilo, (met)acrilato de 2-benzoiloxietilo, éster metílico del ácido 2-(met)acriloiloxibenzoico, (met)acrilato de triclodecano, (met)acrilato de triclodecanométilo, (met)acrilato de 2-(p-cumilfenoxi)etilo, (met)acrilato de 4,7,7-trimetilbencilo, (met)acrilato de octahidro-1H-4,7-metanoinden-5-ilo o una mezcla de los mismos.

5. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende como componente (b) un telequelo según la fórmula general (II), donde las variables tienen los siguientes significados:

- 30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> un metilo en cada caso,
- R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> un metilo en cada caso,
- x, y independientemente entre sí, en cada caso un número entero de 1 a 5,
- 35 n 1,
- Z



40 DA un elemento estructural que se deriva de un diol HO-DA-OH mediante la escisión de los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo, seleccionándose el diol HO-DA-OH de entre los siguientes compuestos: bisfenol A etoxilado o propoxilado con 2, 3 o 4 grupos etoxi o propoxi, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, nonano-1,9-diol, decano-1,10-diol, undecandiol o dodecandiol o pentaetilenglicol, ciclohexanodiol, norbornandiol, triclodecandiol y triclodecandiol dimetanol (octahidro-4,7-metano-1H-indenedimetanol).

6. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende como componente (d) al menos un copolímero en bloque ABA y/o AB, siendo el bloque A un oligómero que está formado por uno o más de los siguientes monómeros: ésteres o éteres alifáticos cíclicos, óxido de arileno, óxido de alqueno, monómeros polimerizables por radicales, por ejemplo, ácidos α,β-insaturados y ésteres de ácidos α,β-insaturados; y siendo el bloque B un oligómero de polisiloxano y/o de polivinilo y/o de polialqueno y/o de polidieno.

7. Material dental según la reivindicación 6, que comprende como componente (d) al menos un copolímero en

bloque ABA y/o AB, siendo el bloque A un bloque de construcción de policaprolactona oligomérico (PCL), de poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoóxido), poli(oxietileno), poli(oxipropileno) o poli(met)acrilato y siendo el bloque B un bloque de construcción de poli(dimetilsiloxano) oligomérico (PDMS), poli(isopreno), poli(vinilacetato), poli(isobuteno), cis-poli(butadieno) o poli(etileno).

8. Material dental según la reivindicación 7, que comprende como componente (d) al menos un copolímero tribloque ABA del tipo PCL-b-PDMS-b-PCL y/o PMMA-b-PDMS-b-PMMA con una relación molar A:B de 0,1 a 5 y con una masa molar de 3 a 25 kDa, preferiblemente de 4 a 20 kDa y con particular preferencia de 5 a 10 kDa.

9. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende como componente (e) al menos un fotoiniciador, que se selecciona preferiblemente de entre benzofenona, benzoína o un derivado de la misma, una  $\alpha$ -dicetona o un derivado de la misma, como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo, canforquinona (CQ), 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona o una  $\alpha$ -dicetona en combinación con una amina como agente reductor, como, por ejemplo, éster de ácido 4-(dimetilamino)-benzoico (EDMAB), metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetilsimxilidina o trietanolamina, monoaciltrialquil-, diacildialquil-, tetraacilgermanio, tetraacilestanano, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, tetrakis(2-metilbenzoil)germano o tetrakis(mesitoil)estano o una mezcla de los mismos, un fotoiniciador Norrish tipo I, como acetofenonas, por ejemplo, 2,2-dietoxi-1-feniletanona, éteres de benzoína, por ejemplo, Irgacure 651 (dimetilbencilcetal), hidroxialquilfenilacetofenonas, por ejemplo, Irgacure 184 (1-hidroxiciclohexilfenilcetona), óxido de acil- o bisacilfosfina, por ejemplo, Irgacure TPO (óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina) o Irgacure 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina), 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona (Irgacure 369) y/o 1-butanona-2-(dimetilamino)-2-(4-metilfenil)metil-1-4-(4-morfolinil)fenilo (Irgacure 379).

10. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9, con la siguiente composición:

(a) 30 a 70 % en peso, preferiblemente 30 a 61 % en peso, con particular preferencia 40 a 60 % en peso de al menos un mono(met)acrilato aromático, bicíclico o tricíclico,

(b) 20 a 60 % en peso, preferiblemente 30 a 55 % en peso y, de forma especialmente preferida, 33 a 55 % en peso de al menos un telequelo de di(met)acrilato de uretano con una masa molar media numérica de entre 750 y 2000 g/mol,

(c) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso y con particular preferencia 0 % en peso de monómero(s) de di(met)acrilato,

(d) 1 a 12 % en peso, preferiblemente 2 a 12 % en peso, con particular preferencia 2 a 10 % en peso de al menos un copolímero en bloque ABA o AB,

(e) 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,2 a 4,0 % en peso y con particular preferencia 0,3 a 3,0 % en peso de al menos un iniciador para la polimerización radical,

(f) 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0 a 5 % en peso y con particular preferencia 0 % en peso de partículas de polímero de núcleo-cubierta,

(g) 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso y con particular preferencia 0 a 10 % en peso de relleno,

(h) 0 a 1,0 % en peso, preferiblemente 0 a 0,7 y con particular preferencia 0 a 0,5 % en peso de absorbente UV,

(i) 0 a 0,5 % en peso, preferiblemente 0 a 0,1 % en peso y con particular preferencia 0 a 0,05 % en peso de abrillantador óptico y

(j) 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso y con particular preferencia 0,2 a 5 % en peso de otros aditivos,

en cada caso con respecto a la masa total del material.

11. Material dental según la reivindicación 10, que comprende

(a) 40 a 61 % en peso de (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de 2-(o-bifeniloxi)etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-[(benciloxicarbonil)amino]etilo, (met)acrilato de 1-fenoxipropano-2-ilo, (met)acrilato de 2-(benciloxi)etilo, (met)acrilato de 2-(metacrililoilo)etilo, (met)acrilato de 3-fenoxibencilo, (met)acrilato de fenoxipropilo, (met)acrilato de 2-benciloxietilo, (met)acrilato de 2-

benzoiloxietilo, éster metílico del ácido 2-(met)acriloxibenzoico, (met)acrilato de 2-feniletilo, (met)acrilato de triciclodecano, (met)acrilato de triciclodecanometilo y/o metacrilato de 2-(p-cumilfenoxi)etilo,

5 (b) 33 a 55 % en peso de al menos un telequelo de di(met)acrilato de uretano con una masa molar media numérica de 750-2000 g/mol y con al menos 4 grupos uretano, preparado haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A etoxilado o propoxilado, decandiol o dodecandiol con 2 moles de isoforondiisocianato (IPDI) y luego haciendo reaccionar con 2 moles de metacrilato de 2-hidroxi etilo (HEMA) o metacrilato de hidroxipropilo (HPMA),

10 (c) 0 % en peso de otros monómeros de di(met)acrilato,

(d) 2 a 10 % en peso de al menos un copolímero en bloque ABA o AB, estando el bloque A formado por bloques de construcción de policaprolactona oligomérica, poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoóxido), poli(oxietileno), poli(oxipropileno) o poli(met)acrilato y el bloque B está formado por bloques de construcción de poli(dimetilsiloxano), poli(isopreno), poli(vinilacetato), poli(isobuteno), cis-poli(butadieno) o poli(etileno),

15 (e) 0 % de polímeros de núcleo-cubierta,

20 (f) 0,1 a 5,0 % en peso de al menos un fotoiniciador y

(g) 0,2 a 5 % en peso de uno o más aditivos adicionales,

en cada caso con respecto a la masa total del material.

25 12. Método para la producción de piezas dentales moldeadas en el que

(i) se crea una imagen virtual de la situación del diente mediante la digitalización directa o indirecta del diente que se va a restaurar o de los dientes que se van a restaurar en un ordenador,

30 (ii) luego se construye en el ordenador un modelo de la restauración o prótesis dental sobre la base de esta imagen,

(iii) un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 11 se polimeriza luego en capas mediante irradiación de luz selectiva para formar la restauración dental y

35

(iv) A continuación, se limpia la pieza de trabajo, opcionalmente mediante tratamiento con un disolvente, y

(v) la pieza de trabajo se cura luego opcionalmente irradiándola con luz y/o calentándola a una temperatura superior a 50°C.

40

13. Utilización de un material según una de las reivindicaciones 1 a 11 como material dental o para la fabricación o reparación de piezas moldeadas dentales.