

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 998 060**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/04	(2006.01)	C08G 18/32	(2006.01)
A61C 7/08	(2006.01)	B33Y 70/10	(2010.01)
C08F 222/10	(2006.01)	B33Y 30/00	(2015.01)
A61C 7/00	(2006.01)	B33Y 10/00	(2015.01)
A61C 13/00	(2006.01)	B33Y 50/00	(2015.01)
C08G 18/48	(2006.01)	B33Y 80/00	(2015.01)
C08G 18/67	(2006.01)	B33Y 70/00	(2010.01)
C08G 18/75	(2006.01)	B29C 64/165	(2007.01)
C08G 18/73	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2018 PCT/US2018/042595**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2019 WO19023009**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2018 E 18839416 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2024 EP 3658602**

(54) Título: **Composiciones fotopolimerizables que incluyen un componente de uretano y un diluyente reactivo, artículos de ortodoncia, y métodos**

(30) Prioridad:

25.07.2017 US 201762536568 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.02.2025

(73) Titular/es:

**SOLVENTUM INTELLECTUAL PROPERTIES COMPANY (100.00%)
3M Center, 275-6E-21 2510 Conway Ave E
Maplewood, MN 55144, US**

(72) Inventor/es:

**PARKAR, ZEBA;
SKAMSER, DANIEL J.;
ABUELYAMAN, AHMED S. y
WU, TIANYU**

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 998 060 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

Composiciones fotopolimerizables que incluyen un componente de uretano y un diluyente reactivo, artículos de ortodoncia, y métodos

5

Campo técnico

10 La presente descripción se refiere a artículos de ortodoncia que incluyen un componente de uretano y al menos un diluyente reactivo, y a métodos para fabricar los artículos, tales como métodos de fabricación aditiva.

Antecedentes

15 El uso de estereolitografía e impresión por chorro de tinta para producir artículos tridimensionales se conoce desde hace un tiempo relativamente largo, y estos procedimientos se conocen generalmente como métodos de la denominada impresión en 3D (o fabricación aditiva). En las técnicas de polimerización en cuba (de las que la estereolitografía es un tipo), el artículo en 3D deseado se construye a partir de una composición líquida y curable con la ayuda de una secuencia alterna y recurrente de dos etapas: en la primera etapa, una capa de la composición líquida y curable, un límite de la cual es la superficie de la composición, se cura con la ayuda de radiación adecuada dentro de una región de superficie que corresponde al área en sección transversal deseada del artículo conformado que va a formarse, a la altura de esta capa, y en la segunda etapa, se cubre la capa curada con una nueva capa de la composición líquida y curable, y se repite la secuencia de etapas hasta que se termina un denominado cuerpo verde (es decir, un artículo gelificado) de la forma deseada. Este cuerpo verde a menudo aún no está completamente curado y, por lo general, debe someterse a un curado posterior. La resistencia mecánica del cuerpo verde inmediatamente después del curado, conocida de cualquier otro modo como resistencia en verde, es relevante para el procesamiento adicional de los artículos impresos.

30 Otras técnicas de impresión en 3D utilizan tintas que se emiten en chorro a través de un cabezal de impresión como un líquido para formar varios artículos tridimensionales. En funcionamiento, el cabezal de impresión puede depositar fotopolímeros curables capa por capa. Algunas impresoras de chorro depositan un polímero junto con un material de soporte o un agente adhesivo. En algunos casos, el material de construcción es sólido a temperaturas ambientales y se convierte en líquido a temperaturas de emisión de chorro elevadas. En otros casos, el material de construcción es líquido a temperaturas ambientales.

35 Una oportunidad particularmente atractiva para la impresión en 3D es la creación directa de alineadores de bandejas transparentes de ortodoncia. Estas bandejas, también conocidas como alineadores o aparatos poliméricos o de carcasa, se proporcionan en serie y están diseñadas para usarse sucesivamente, durante un periodo de meses, a fin de mover gradualmente los dientes en etapas graduales hacia la disposición objetivo deseada. Algunos tipos de alineadores de bandejas transparentes tienen una fila de receptáculos con forma de diente para recibir cada diente del arco dental del paciente, y los receptáculos están orientados en posiciones ligeramente diferentes de un aparato al siguiente para impulsar cada diente hacia su posición objetivo deseada gracias a las propiedades elásticas del material polimérico. En el pasado se han propuesto una variedad de métodos para fabricar alineadores de bandejas transparentes y otros aparatos elásticos. Típicamente, los modelos de arco dental positivo se fabrican para cada arco dental utilizando métodos de fabricación aditiva tales como la estereolitografía descrita anteriormente. Posteriormente, se coloca una lámina de material polimérico sobre cada uno de los modelos de arco y se conforma con calor, presión y/o vacío para adaptarse a los dientes de modelo de cada arco de modelo. La lámina conformada se limpia y se recorta según sea necesario y el aparato resultante en forma de arco se envía junto con la cantidad deseada de otros aparatos al profesional encargado.

50 Un alineador u otro aparato elástico creado directamente mediante impresión en 3D eliminaría la necesidad de imprimir un molde del arco dental y termoconformar adicionalmente el aparato. También permitiría nuevos diseños de alineadores y daría más grados de libertad en el plan de tratamiento. En las publicaciones PCT n.º WO2016/109660 (Raby et al.), WO2016/148960 (Cinader et al.) y WO2016/149007 (Oda et al.), así como en las publicaciones estadounidenses n.º US2011/0091832 (Kim, et al.) y US2013/0095446 (Kitching), se exponen métodos ilustrativos de impresión directa de alineadores de bandejas transparentes y otros aparatos de ortodoncia elásticos.

55 El documento US 2017/007362 A1 describe polímeros reticulados útiles en aparatos de ortodoncia, composiciones líquidas polimerizables por luz y formulaciones útiles para producir polímeros reticulados.

Resumen

60 Las resinas imprimibles/polimerizables existentes tienden a ser demasiado quebradizas (por ejemplo, baja elongación, enlaces reticulados de cadena corta, composición termoestable y/o alta temperatura de transición vítrea) para un aparato bucal elástico, tal como un alineador. Un alineador u otro aparato preparado a partir de tales resinas podría romperse fácilmente en la boca del paciente durante el tratamiento, creando fragmentos de material que podrían desgastar o perforar el tejido expuesto o tragarse. Estas fracturas, como mínimo, interrumpen el tratamiento y pueden

tener graves consecuencias para la salud del paciente. Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones de resina líquida curables que estén hechas a medida y sean adecuadas para la creación de artículos elásticos utilizando el método de impresión en 3D (por ejemplo, fabricación aditiva). Preferiblemente, las composiciones de resina líquida curables que se van a usar en el procedimiento de impresión en 3D de polimerización en cuba tienen baja viscosidad, una velocidad de curado adecuada y excelentes propiedades mecánicas en el artículo curado final. Por el contrario, las composiciones para los procedimientos de impresión por corriente de tinta deben tener una viscosidad mucho menor para poder emitirse en chorro a través de boquillas, lo que no es el caso de la mayoría de las resinas de polimerización en cuba.

5 Los (met)acrilatos de uretano son una clase de materias primas que tienen propiedades interesantes, por ejemplo, un alargamiento de más del 100 % cuando se curan y una tenacidad muy alta. Pero estas resinas también tienen una viscosidad muy alta; a temperatura ambiente son básicamente sólidos. Por lo tanto, solo se han usado en pequeñas cantidades en formulaciones de resinas fotosensibles para polimerización en cuba o estereolitografía, y las propiedades de estas resinas están dominadas por los demás componentes.

10 En un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición fotopolimerizable para un artículo de ortodoncia. La composición fotopolimerizable incluye (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano y (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato. La composición fotopolimerizable incluye además (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable. La composición fotopolimerizable tiene una viscosidad a una temperatura de 40 grados Celsius de 10 Pa s o menos, tal como se determina usando un reómetro de cojinete magnético que usa un sistema de medición de conos y placas de 40 mm a una velocidad de cizallamiento de 0,1 1/s.

15 20 La composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales. Un producto de reacción de la composición fotopolimerizable presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando una muestra de ensayo de tipo V. El al menos un uretano comprende un componente de uretano de alto Mn y un componente de uretano de bajo Mn. La razón del componente de uretano de alto Mn con respecto al componente de uretano de bajo Mn oscila entre 95:5 del componente de uretano de alto Mn con respecto a 25

30 35 al componente de uretano de bajo Mn y 80:20 del componente de uretano de alto Mn con respecto al componente de uretano de bajo Mn. El componente de uretano de alto Mn tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 gramos por mol (g/mol) o más, con la condición de que todas las ramificaciones de la cadena principal del compuesto, si están presentes, tienen un Mn de no más de 200 g/mol. El componente de uretano de bajo Mn tiene o bien 1) un peso molecular promedio en número de 100 g/mol o más y de hasta, pero sin incluir, 1000 g/mol, o bien 2) un peso molecular promedio en número de 100 g/mol o más y 2000 g/mol o menos, con la condición de que el peso molecular promedio en número de una cualquiera o más porciones lineales entre dos grupos reactivos y/o ramificaciones es de hasta, pero sin incluir, 1000 g/mol.

40 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un artículo de ortodoncia. El artículo incluye un producto de reacción de una composición fotopolimerizable que incluye (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano y (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato. La composición fotopolimerizable incluye además (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable. La composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales. El artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más.

45 En un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método para fabricar un artículo de ortodoncia. El método incluye (i) proporcionar una composición fotopolimerizable y (ii) curar selectivamente la composición fotopolimerizable para formar un artículo. El método también incluye opcionalmente (iii) curar el componente de uretano no polimerizado y/o el diluyente reactivo que queda después de la etapa (ii). La composición fotopolimerizable incluye (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano; (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato; (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, en donde la composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales, y en donde el artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más.

50 55 En un cuarto aspecto de la descripción, se proporciona un medio legible por máquina no transitorio. El medio legible por máquina no transitorio tiene datos que representan un modelo tridimensional de un artículo, cuando uno o más procesadores que interactúan con una impresora en 3D acceden al mismo, hace que la impresora en 3D cree un artículo de ortodoncia. El artículo incluye un producto de reacción de una composición fotopolimerizable que incluye (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano y (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato. La composición fotopolimerizable incluye además (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador y (d) un inhibidor opcional

60 65

en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolímerizable, en donde la composición fotopolímerizable está libre de componentes monofuncionales. El artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más.

5 En un quinto aspecto de la invención, se proporciona un método. El método incluye recuperar, a partir de un medio legible por máquina no transitorio, datos que representan un modelo en 3D de un artículo de ortodoncia; ejecutar, mediante uno o más procesadores, una aplicación de impresión en 3D que interacciona con un dispositivo de fabricación usando los datos; y generar, mediante el dispositivo de fabricación, un objeto físico del artículo. El artículo incluye un producto de reacción de una composición fotopolímerizable que incluye (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano y (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato. La composición fotopolímerizable incluye además (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolímerizable, en donde la composición fotopolímerizable está libre de componentes monofuncionales. El artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más.

20 En un sexto aspecto de la invención, se proporciona otro método. El método incluye recibir, mediante un dispositivo de fabricación que tiene uno o más procesadores, un objeto digital que comprende datos que especifican una pluralidad de capas de un artículo de ortodoncia; y generar, con el dispositivo de fabricación mediante un procedimiento de fabricación aditiva, el artículo a partir del objeto digital. El artículo incluye un producto de reacción de una composición fotopolímerizable que incluye (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano y (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato. La composición fotopolímerizable incluye además (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolímerizable, en donde la composición fotopolímerizable está libre de componentes monofuncionales. El artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más.

25 30 En un séptimo aspecto de la descripción, se proporciona un sistema. El sistema incluye una pantalla que visualiza un modelo en 3D de un artículo de ortodoncia; y uno o más procesadores que, en respuesta al modelo en 3D seleccionado por un usuario, hacen que una impresora en 3D cree un objeto físico de un artículo. El artículo incluye un producto de reacción de una composición fotopolímerizable que incluye (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano y (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato. La composición fotopolímerizable incluye además (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolímerizable, en donde la composición fotopolímerizable está libre de componentes monofuncionales. El artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más.

35 40 45 Se encontró que los alineadores de bandejas transparentes y las barras de tracción fabricados según al menos algunas realizaciones de esta descripción muestran una baja fragilidad, buena resistencia al agua y buena tenacidad.

El resumen anterior de la presente descripción no pretende describir cada realización descrita o cada implementación de la presente descripción. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente las realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la solicitud se proporcionan directrices mediante listas de ejemplos, ejemplos que pueden usarse en diversas combinaciones. En cada caso, la lista enumerada sirve sólo como un grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

50 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo de un procedimiento para construir un artículo usando las composiciones fotopolímerizables descritas en la presente memoria.

55 La figura 2 es un esquema generalizado de un aparato de estereolitografía.

La figura 3 es una vista isométrica de un alineador de bandejas transparentes impreso, según una realización de la presente descripción.

60 La figura 4 es un diagrama de flujo de un procedimiento para fabricar un aparato de ortodoncia impreso según la presente descripción.

La figura 5 es un esquema generalizado de un aparato en el que se dirige radiación a través de un recipiente.

65 La figura 6 es un diagrama de bloques de un sistema generalizado 600 para la fabricación aditiva de un artículo.

La figura 7 es un diagrama de bloques de un procedimiento de fabricación generalizado para un artículo.

La figura 8 es un diagrama de flujo de alto nivel de un procedimiento de fabricación de artículos ilustrativo.

5 La figura 9 es un diagrama de flujo de alto nivel de un procedimiento de fabricación aditiva de artículos ilustrativo.

La figura 10 es una vista frontal esquemática de un dispositivo informático 1000 ilustrativo.

10 Si bien las figuras identificadas anteriormente exponen varias realizaciones de la descripción, también se contemplan otras realizaciones, como se indica en la descripción. Las figuras no están necesariamente dibujadas a escala. En todos los casos, esta descripción presenta la invención a modo de representación y no de limitación.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

15 Tal como se usa en la presente memoria, el término “endurecible” se refiere a un material que puede curarse o solidificarse, por ejemplo, mediante calentamiento para eliminar el disolvente, calentamiento para provocar la polimerización, reticulación química, polimerización o reticulación inducida por radiación, o similares.

20 Tal como se usa en la presente memoria, “curar” significa el endurecimiento o endurecimiento parcial de una composición mediante cualquier mecanismo, por ejemplo, mediante calor, luz, radiación, haz de electrones, microondas, reacción química o combinaciones de los mismos.

25 Tal como se usa en la presente memoria, “curado” se refiere a un material o composición que se ha endurecido o endurecido parcialmente (por ejemplo, polimerizado o reticulado) mediante curado.

25 Tal como se usa en la presente memoria, “integral” se refiere a realizarse al mismo tiempo o a no poder separarse sin dañar una o más de las partes (integrales).

30 Tal como se usa en la presente memoria, el término “(met)acrilato” es una referencia abreviada a acrilato, metacrilato o combinaciones de los mismos, y “(met)acrílico” es una referencia abreviada a acrílico, metacrílico o combinaciones de los mismos. Tal como se usa en la presente memoria, los “compuestos funcionales de (met)acrilato” son compuestos que incluyen, entre otras cosas, un resto (met)acrilato.

35 Tal como se usa en la presente memoria, “no reticulable” se refiere a un polímero que no experimenta reticulación cuando se expone a radiación actínica o calor elevado. Típicamente, los polímeros no reticulables son polímeros no funcionalizados de tal modo que carecen de grupos funcionales que participarían en la reticulación.

40 Tal como se usa en la presente memoria, “oligómero” se refiere a una molécula que tiene una o más propiedades que cambian tras la adición de una única unidad de repetición adicional.

40 Tal como se usa en la presente memoria, “polímero” se refiere a una molécula que tiene una o más propiedades que no cambian tras la adición de una única unidad de repetición adicional.

45 Tal como se usa en la presente memoria, “composición polimerizable” significa una composición endurecible que puede someterse a polimerización tras el inicio (por ejemplo, inicio de la polimerización por radicales libres). Típicamente, antes de la polimerización (por ejemplo, el endurecimiento), la composición polimerizable tiene un perfil de viscosidad compatible con los requisitos y parámetros de uno o más sistemas de impresión en 3D. En algunas realizaciones, por ejemplo, el endurecimiento comprende irradiar con radiación actínica que tiene suficiente energía para iniciar una reacción de polimerización o reticulación. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede usar radiación ultravioleta (UV), radiación de haz de electrones o ambas.

55 Tal como se usa en la presente memoria, una “resina” contiene todos los componentes polimerizables (monómeros, oligómeros y/o polímeros) que están presentes en una composición endurecible. La resina puede contener solo un compuesto de componente polimerizable o una mezcla de diferentes compuestos polimerizables.

55 Tal como se usa en la presente memoria, “termoplástico” se refiere a un polímero que fluye cuando se calienta lo suficiente por encima de su punto de transición vítrea y se vuelve sólido cuando se enfria.

60 Tal como se usa en la presente memoria, “termoendurecible” se refiere a un polímero que se endurece permanentemente tras el curado y no fluye tras el calentamiento posterior. Los polímeros termoestables son típicamente polímeros reticulados.

65 Tal como se usa en la presente memoria, “occlusal” significa en una dirección hacia las puntas exteriores de los dientes del paciente; “facial” significa en dirección hacia los labios o las mejillas del paciente; y “lingual” significa en dirección hacia la lengua del paciente.

Las palabras "preferido" y "preferiblemente" se refieren a realizaciones de la descripción que pueden ofrecer ciertos beneficios, en determinadas circunstancias. Sin embargo, también se pueden preferir otras realizaciones, en las mismas circunstancias o en otras. Además, la mención de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no pretende excluir otras realizaciones del alcance de la descripción.

5 En esta solicitud, términos como "un", "una" y "el/la" no pretenden referirse solo a una entidad singular, sino que incluyen la clase general de la que se puede usar un ejemplo específico a modo ilustrativo. Los términos "un", "una" y "el/la" se usan indistintamente con el término "al menos uno". Las frases "al menos uno de" y "comprende al menos uno de" seguidas de una lista se refieren a cualquiera de los elementos de la lista y a cualquier combinación de dos o más elementos de la lista.

10 Tal como se usa en la presente memoria, el término "o" se emplea generalmente en su sentido habitual, incluyendo "y/o", a menos que el contenido indique claramente de cualquier otro modo.

15 El término "y/o" significa uno o todos los elementos indicados o una combinación de dos o más de los elementos indicados.

20 También en la presente memoria, se supone que todos los números están modificados por el término "aproximadamente" y preferiblemente por el término "exactamente". Tal como se usa en la presente memoria en relación con una cantidad medida, el término "aproximadamente" se refiere a la variación en la cantidad medida que esperaría el experto en la materia que realiza la medición y ejerce un nivel de cuidado acorde con el objetivo de la medición y la precisión del equipo de medición usado. También en la presente memoria, las recitaciones de intervalos numéricos por puntos finales incluyen todos los números incluidos dentro de ese intervalo, así como los puntos finales (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

25 Tal como se usa en la presente memoria como modificador de una propiedad o atributo, el término "generalmente", a menos que se defina específicamente de cualquier otro modo, significa que la propiedad o atributo podrá reconocerse fácilmente por un experto habitual, pero sin requerir una precisión absoluta o una coincidencia perfecta (por ejemplo, dentro de +/- 20 % para las propiedades cuantificables). El término "sustancialmente", a menos que se defina específicamente de cualquier otro modo, significa un alto grado de aproximación (por ejemplo, dentro de +/- 10 % para las propiedades cuantificables), pero nuevamente sin requerir una precisión absoluta o una coincidencia perfecta. Se entiende que términos tales como el mismo, igual, uniforme, constante, estrictamente y similares están dentro de las tolerancias o errores de medición habituales aplicables a la circunstancia particular, en lugar de requerir una precisión absoluta o una coincidencia perfecta.

35 En un primer aspecto, la presente descripción proporciona una composición fotopolimerizable. La composición fotopolimerizable comprende:

- 40 (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano;
- (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo;
- (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y
- 45 (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable. Los componentes (a) a (d) se comentan en detalle a continuación.

Componente de uretano

50 Las composiciones fotopolimerizables de la presente descripción incluyen al menos un componente de uretano. Como se usa en la presente memoria, un "componente de uretano" se refiere a un compuesto que incluye una o más funcionalidades de carbamato en la cadena principal del compuesto. En ciertas realizaciones, la funcionalidad del carbamato es de fórmula I:



Los uretanos se preparan mediante la reacción de un isocianato con un alcohol para formar enlaces de carbamato. Además, el término "poliuretano" se ha usado de manera más genérica para referirse a los productos de reacción de polisocianatos con cualquier compuesto de hidrógeno poliactivo, incluyendo alcoholes polifuncionales, aminas y mercaptanos.

60 El al menos un componente de uretano proporciona tanto tenacidad (por ejemplo, al menos una resistencia a la tracción y/o módulo mínimos) como flexibilidad (por ejemplo, al menos un alargamiento mínimo a la rotura) al artículo final. En algunas realizaciones, además de la funcionalidad de uretano, el componente de uretano comprende además uno o más grupos funcionales seleccionados de grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos amino y grupos siloxano. Estos grupos funcionales pueden reaccionar con otros componentes de la composición fotopolimerizable durante la

- polimerización. El al menos un componente de uretano a menudo comprende un (met)acrilato de uretano, una uretano-acrilamida o combinaciones de los mismos, y en donde el al menos un componente de uretano comprende un grupo de unión seleccionado de alquilo, polialquíleno, polí(óxido de alquíleno), arilo, policarbonato, poliéster, poliamida y combinaciones de los mismos. Tal como se usa en la presente memoria, “grupo de unión” se refiere a un grupo funcional que conecta dos o más grupos uretano. El grupo de unión puede ser divalente, trivalente o tetravalente. En realizaciones seleccionadas, el al menos un componente de uretano comprende un (met)acrilato de uretano que comprende un grupo de unión de polí(óxido de alquíleno), un grupo de unión de poliamida o combinaciones de los mismos.
- 5 10 Por ejemplo, el componente polimerizable puede incluir acrilatos de uretano o metacrilatos de uretano polifuncionales. Los expertos en la técnica conocen estos (met)acrilatos de uretano y se pueden preparar de una manera conocida, por ejemplo, haciendo reaccionar un poliuretano terminado en hidroxilo con ácido acrílico, ácido metacrílico o metacrilato de isocianatoetilo, o haciendo reaccionar un prepolímero terminado en isocianato con (met)acrilatos de hidroxialquilo para dar el (met)acrilato de uretano. Se describen procedimientos adecuados, entre otros sitios, en las patentes estadounidenses n.^{os} 8.329.776 (Hecht et al.) y 9.295.617 (Cub et al.). Los metacrilatos de uretano adecuados pueden incluir PEGDMA (dimetacrilato de polietilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 400), metacrilatos de uretano alifático, metacrilatos de uretano de poliéster alifático y acrilatos de triuretano de poliéster alifático.
- 15 20 Típicamente, el componente de uretano comprende un peso molecular promedio en número (Mn) de 200 gramos por mol a 5.000 gramos por mol. El peso molecular promedio en número puede medirse mediante espectrometría de masas por ionización por deposición láser asistida por matriz (MALDI). El “componente de uretano” tal como se usa en la presente memoria incluye cada uno de un “componente de uretano de alto Mn” y un “componente de uretano de bajo Mn”. El componente de uretano de alto Mn abarca compuestos que incluyen una o más funcionalidades de uretano en la cadena principal del compuesto y que tienen un peso molecular promedio en número de 1.000 gramos por mol (g/mol) o más, con la condición de que todas las ramificaciones de la cadena principal del compuesto, si están presentes, tienen un Mn de no más de 200 g/mol. Dicho de otra manera, el componente de uretano de alto Mn típicamente tiene un Mn de 1000 g/mol o más, 1100 g/mol o más, 1200 g/mol o más, 1300 g/mol o más, 1400 g/mol o más, 1500 g/mol o más, 1600 g/mol o más, 1700 g/mol o más, 1800 g/mol o más, 2000 g/mol o más, 2250 g/mol o más, 2500 g/mol o más, 2750 g/mol o más, 3000 g/mol o más, 3250 g/mol o más, 3500 g/mol o más, 3750 g/mol o más, o incluso 4000 g/mol o más; y 5.000 g/mol o menos, 4.800 g/mol o menos, 4.600 g/mol o menos, 4.400 g/mol o menos, 4.100 g/mol o menos, 3.900 g/mol o menos, 3.700 g/mol o menos, 3.400 g/mol o menos, 3.100 g/mol o menos, 2.900 g/mol o menos, 2.700 g/mol o menos, 2400 g/mol o menos, o 2.200 g/mol o menos, o incluso 1900 g/mol o menos.
- 25 30 35 El componente de uretano de bajo Mn abarca compuestos que incluyen una o más funcionalidades de uretano en la cadena principal del compuesto y que tienen o bien 1) un peso molecular promedio en número de 100 g/mol o más y de hasta, pero sin incluir, 1000 g/mol, o bien 2) un peso molecular promedio en número de 100 g/mol o más y 2000 g/mol o menos, con la condición de que el peso molecular promedio en número de una cualquiera o más porciones lineales entre dos grupos reactivos y/o ramificaciones es de hasta, pero sin incluir, 1000 g/mol. Por ejemplo, un componente de uretano ramificado puede tener un Mn total superior a 1000 g/mol, pero seguir siendo un componente de uretano de bajo Mn debido a que tiene un segmento lineal entre dos puntos de ramificación con un Mn inferior a 1000 g/mol. Dicho de otra manera, la categoría 1) de componentes de uretano de bajo Mn tienen típicamente un Mn de 100 g/mol o más, 150 g/mol o más, 200 g/mol o más, 250 g/mol o más, 300 g/mol o más, 350 g/mol o más, 400 g/mol o más, 450 g/mol o más, 500 g/mol o más, 550 g/mol o más, 600 g/mol o más, 650 g/mol o más, 700 g/mol o más, 700 g/mol o más, 750 g/mol o más, u 800 g/mol o más; y hasta, pero sin incluir, 1000 g/mol, 975 g/mol o menos, 925 g/mol o menos, 875 g/mol o menos, 825 g/mol o menos, 775 g/mol o menos, 725 g/mol o menos, 675 g/mol o menos, 625 g/mol o menos, 575 g/mol o menos, 525 g/mol o menos, 475 g/mol o menos, o 425 g/mol o menos, o incluso 375 g/mol o menos. La categoría 2) de componentes de uretano de bajo Mn tienen típicamente un Mn de 200 g/mol o más, 250 g/mol o más, 300 g/mol o más, 350 g/mol o más, 400 g/mol o más, 450 g/mol o más, 500 g/mol o más, 550 g/mol o más, 600 g/mol o más, 650 g/mol o más, 700 g/mol o más, 750 g/mol o más, u 800 g/mol o más; y 1500 g/mol o menos, 1400 g/mol o menos, 1300 g/mol o menos, 1200 g/mol o menos, 1100 g/mol o menos, 1000 g/mol o menos, 975 g/mol o menos, 925 g/mol o menos, 875 g/mol o menos, 825 g/mol o menos, 775 g/mol o menos, 725 g/mol o menos, 675 g/mol o menos, 625 g/mol o menos, 575 g/mol o menos, 525 g/mol o menos, 475 g/mol o menos, o 425 g/mol o menos, o incluso 375 g/mol o menos. Cada uno de la segunda categoría anterior de componentes de uretano de bajo Mn incluye la condición de que el peso molecular promedio en número de una cualquiera o más porciones lineales entre dos grupos reactivos y/o ramificaciones es de hasta, pero sin incluir, 1000 g/mol, 950 g/mol o menos, 900 g/mol o menos, 850 g/mol o menos, 800 g/mol o menos, o 750 g/mol o menos; y el peso molecular promedio en número de una cualquiera o más porciones lineales entre dos grupos reactivos y/o ramificaciones es de 100 g/mol o más, 200 g/mol o más, 250 g/mol o más, 300 g/mol o más, 350 g/mol o más, 400 g/mol o más, 450 g/mol o más, o 500 g/mol o más.
- 40 45 50 55 60 65 El uso de componentes de uretano de alto Mn que tienen un peso molecular promedio en número de 1.000 g/mol o más tiende a proporcionar un artículo final que tiene al menos un cierto alargamiento a la rotura mínimo deseable (por ejemplo, un 25 % o más). El ochenta por ciento en peso o más del al menos un componente de uretano lo proporcionan uno o más componentes de uretano de alto Mn (por ejemplo, de cadena larga). La razón del componente de uretano

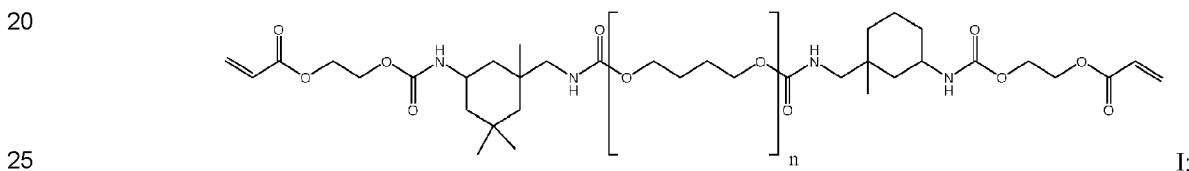
- de alto peso molecular promedio en número con respecto al componente de uretano de bajo peso molecular promedio en número oscila entre 95:5 del componente de uretano de alto Mn con respecto al componente de uretano de bajo Mn y 80:20 del componente de uretano de alto Mn con respecto al componente de uretano de bajo Mn. Dicho de otra manera, las composiciones fotopolímerizables según al menos ciertos aspectos de la descripción incluyen el 80 % en peso o más del componente de uretano total como componente de uretano de alto Mn, el 85 % en peso o más, el 87 % en peso o más, el 90 % en peso o más, el 92 % en peso o más, el 95 % en peso o más, o incluso el 97 % en peso o más del componente de uretano total como componente de uretano de alto Mn; y el 100 % o menos del componente de uretano total como componente de uretano de alto Mn, el 98 % en peso o menos, el 96 % en peso o menos, el 94 % en peso o menos, el 91 % en peso o menos, el 89 % en peso o menos, o el 86 % en peso o menos del componente de uretano total como componente de uretano de alto Mn. De manera similar, las composiciones fotopolímerizables según al menos ciertos aspectos de la descripción pueden incluir el 2 % en peso o más del componente de uretano total como componente de uretano de bajo Mn, el 4 % en peso o más, el 5 % en peso o más, el 8 % o más, el 10 % en peso o más, el 12 % en peso o más, el 15 % en peso o más, o incluso el 17 % en peso o más del componente de uretano total como componente de uretano de bajo Mn; y el 20 % en peso o menos del componente de uretano total como componente de uretano de bajo Mn, el 18 % en peso o menos, el 16 % en peso o menos, el 14 % en peso o menos, el 11 % en peso o menos, el 9 % en peso o menos, el 7 % en peso o menos, el 6 % en peso o menos, o el 3 % en peso o menos del componente de uretano total como componente de uretano de bajo Mn.
- Según ciertas realizaciones, al menos un componente de uretano comprende al menos un componente de (met)acrilato que tiene un resto uretano, lo que puede ayudar a mejorar las propiedades físicas de la composición curada, como la resistencia a la flexión y/o el alargamiento a la rotura. Tal componente de uretano se puede caracterizar por las siguientes características solas o en combinación:
- a) comprender al menos 2 o 3 o 4 restos (met)acrilato;
 - b) peso molecular promedio en número (Mn): desde 1.000 hasta 5.000 g/mol o desde 1.000 hasta 2000 g/mol;
 - c) comprender un resto alquilo C1 a C20 lineal o ramificado al que los restos (met)acrilato están unidos a través de restos de uretano;
 - d) viscosidad: desde 0,1 hasta 100 Pa·s o desde 1 hasta 50 Pa·s a 23 °C.
- A veces puede preferirse una combinación de las características a) y b) o b) y c) o a) y d).
- Los (met)acrilatos de uretano se pueden obtener mediante varios procedimientos conocidos por el experto en la técnica. Los (met)acrilatos de uretano se obtienen típicamente haciendo reaccionar un compuesto terminado en NCO con un monómero de (met)acrilato monofuncional adecuado, tal como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, preferiblemente metacrilato de hidroxietilo e hidroxipropilo. Por ejemplo, se pueden hacer reaccionar un poliisocianato y un poliol para formar un prepolímero de uretano terminado en isocianato que se hace reaccionar posteriormente con un (met)acrilato tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo. Estos tipos de reacciones se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura más alta, opcionalmente en presencia de catalizadores tales como catalizadores de estaño, aminas terciarias y similares.
- Los poliisocianatos que pueden emplearse para formar prepolímeros de uretano con funcionalidad isocianato pueden ser cualquier isocianato orgánico que tenga al menos dos grupos isocianato libres. Se incluyen los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y aralifáticos. Se puede emplear cualquiera de los poliisocianatos conocidos, tales como poliisocianatos de alquilo y alquíleno, poliisocianatos de cicloalquilo y cicloalquileno, y combinaciones tales como poliisocianatos de alquíleno y cicloalquileno. Preferiblemente, se pueden usar diisocianatos que tienen la fórmula X (NCO)₂, representando X un radical de hidrocarburo alifático con de 2 a 12 átomos de C, un radical de hidrocarburo cicloalifático con de 5 a 18 átomos de C, un radical de hidrocarburo aromático con de 6 a 16 átomos de C y/o un radical de hidrocarburo alifático con de 7 a 15 átomos de C.
- Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen 2,2,4-trimetilhexametilen-1,6-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato (HDI), ciclohexil-1,4-diisocianato, 4,4'-métifen-bis(ciclohexilisocianato), 1,1'-metilenbis(4-isocianato)ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4,4'-métilendifenil-diisocianato, 1,4-tetrametilen-diisocianato, meta y para-tetrametilxilen-diisocianato, 1,4-fenilen-diisocianato, 2,6 y 2,4-toluen-diisocianato, 1,5-naftilen-diisocianato, 2,4' y 4,4'-difenilmelan-diisocianato y mezclas de los mismos.
- También es posible usar poliisocianatos de funcionalidad superior conocidos por la química del poliuretano o poliisocianatos modificados, que contienen, por ejemplo, grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato y/o grupos biuret. Los isocianatos particularmente preferidos son el diisocianato de isoforona, el 2,4,4-trimetilhexametilen-diisocianato y los poliisocianatos de funcionalidad superior con estructura de isocianurato.
- Los centros reactivos del compuesto de uretano terminado en isocianato se ocupan con un (met)acrilato para producir un compuesto de (met)acrilato de uretano. En general, se puede emplear cualquier agente de ocupación de centros

reactivos de tipo (met)acrilato que tenga un grupo hidroxilo terminal y que también tenga un resto acrílico o metacrílico, prefiriéndose el resto metacrílico. Los ejemplos de agentes de ocupación de centros reactivos adecuados incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, di(met)acrilato de glicerol y/o di(met)acrilato de trimetilolpropano. Se prefieren particularmente el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y/o el acrilato de 2-hidroxietilo (HEA).

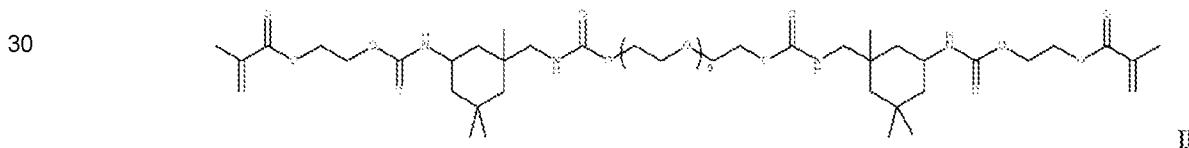
La razón de equivalencia de grupos isocianato con respecto a compuestos reactivos frente a grupos isocianato es de 1,1:1 a 8: 1, preferiblemente de 1,5:1 a 4: 1.

- 10 La reacción de poliadición de isocianato puede tener lugar en presencia de catalizadores conocidos a partir de la química del poliuretano, por ejemplo compuestos de organoestaño tales como dilaurato de dibutilestaño o catalizadores de amina tales como diazabiciclo[2.2.2]octano. Además, la síntesis puede tener lugar tanto en la masa fundida como en un disolvente adecuado que se puede añadir antes o durante la preparación del prepolímero. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, acetona, 2-butanona, tetrahidrofurano, dioxano, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona (NMP), acetato de etilo, alquil éteres de etilen y propilenglicol e hidrocarburos aromáticos. Se prefiere particularmente el uso de acetato de etilo como disolvente.

Según realizaciones seleccionadas, se prefiere el dimetacrilato de uretano de las siguientes fórmulas I y II:



en donde n = 9 o 10;



- 35 Los ejemplos de componentes de uretano disponibles en el mercado incluyen los disponibles con las denominaciones comerciales de EXOTHANE 108 (por ejemplo, fórmula I), EXOTHANE 8 y EXOTHANE 10 (por ejemplo, fórmula II) de Esstech Inc, y DESMA de 3M Company. El DESMA se describe, por ejemplo, en el párrafo [0135] y en la tabla 3 del documento EP2167013B1 (Hecht et al.).

- 40 El componente de uretano se incluye en la composición fotopolimerizable en una cantidad del 50 al 90 % en peso, inclusive, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, tal como del 60 al 80 % en peso, inclusive. Típicamente, el componente de uretano se incluye en la composición fotopolimerizable en una cantidad del 50 % en peso o más, el 52 % en peso o más, el 55 % en peso o más, el 57 % en peso o más, el 60 % en peso o más, el 61 % en peso o más, el 62 % en peso o más, el 63 % en peso o más, el 64 % en peso o más, el 65 % en peso o más, el 70 % en peso o más, o el 72 % en peso o más; y el 90 % en peso o menos, el 87 % en peso o menos, el 85 % en peso o menos, el 80 % en peso o menos, el 77 % en peso o menos, o el 75 % en peso o menos, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable.

50 Diluyente reactivo

- Las composiciones fotopolimerizables de la presente descripción incluyen al menos un diluyente reactivo. Un “diluyente reactivo”, para fines de referencia en la presente memoria, es un componente que contiene al menos un grupo reactivo con radicales libres (por ejemplo, un grupo etilénicamente insaturado) que puede reaccionar conjuntamente con el al menos un componente de uretano (por ejemplo, puede someterse a polimerización por adición). El diluyente reactivo tiene un peso molecular más pequeño que al menos un componente de uretano (por ejemplo, de alto Mn). El diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, y no contiene ningún grupo funcional de uretano (por ejemplo, está libre de cualquier grupo funcional de uretano). El al menos un diluyente reactivo comprende un metacrilato.

- 60 En realizaciones seleccionadas, el al menos un diluyente reactivo comprende un (met)acrilato, un di(met)acrilato de poli(óxido de alquíleno), un di(met)acrilato de alcanodiol o combinaciones de los mismos, tales como un (met)acrilato.

- 65 Los diluyentes reactivos polimerizables por radicales libres adecuados incluyen di, tri u otros poliacrilatos y metacrilatos tales como diacrilato de glicerol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (D-zetacrilato), dimetacrilato de tetraetilenglicol (TEGDMA), triacrilato de glicerol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol,

- diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de 1,2,4-butanetriol, diacrilato de 1,4-ciclohexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexacrilato de sorbitol, bis[1-(2-acriloxy)-p-etoxyfenildimetilmelano, bis[1-(3-acriloxy-2-hidroxi)-p-propoxifenil-dimetilmelano y trimetacrilato de trishidroxietil-isocianurato; los bis-acrilatos y bis-metacrilatos de polielenglicos con un peso molecular de 200-500, mezclas copolimerizables de monómeros acrilados tales como los del documento US 4.652.274 (Boettcher et al.), y oligómeros acrilados tales como los del documento US 4.642.126 (Zador et al.); (met)acrilatos polifuncionales que comprenden grupos urea o amida, tales como los del documento EP2008636 (Hecht et al.).
- 10 El diluyente reactivo puede comprender uno o más poli(met)acrilatos, por ejemplo, acrilatos o metacrilatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos monoméricos u oligoméricos di, tri, tetra o pentafuncionales.
- Ejemplos de poli(met)acrilatos alifáticos adecuados que tienen más de dos grupos (met)acrilato en sus moléculas son los triacrilatos y trimetacrilatos de hexano-2,4,6-triol; glicerol o 1,1,1-trimetilolpropano; glicerol etoxilado o propoxilado o 1,1,1-trimetilolpropano; y los tri(met)acrilatos que contienen hidroxilo que se obtienen haciendo reaccionar compuestos de tripóxido, por ejemplo los triglicidil éteres de dichos trioles, con ácido (met)acrílico. También es posible usar, por ejemplo, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de bistrimetilolpropano, monohidroxitriacrilato o metacrilato de pentaeritritol, o monohidroxipentacrilato o metacrilato de dipentaeritritol.
- 20 Otra clase adecuada de compuestos polimerizables por radicales libres incluye compuestos de di(met)acrilato aromáticos y compuestos de (met)acrilato trifuncionales o de funcionalidad superior. Los (met)acrilatos trifuncionales o de funcionalidad superior pueden ser acrilatos o metacrilatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos monoméricos u oligoméricos tri, tetra o pentafuncionales.
- 25 Ejemplos de (met)acrilatos alifáticos tri, tetra y pentafuncionales adecuados son los triacrilatos y trimetacrilatos de hexano-2,4,6-triol; glicerol o 1,1,1-trimetilolpropano; glicerol etoxilado o propoxilado o 1,1,1-trimetilolpropano; y los tri(met)acrilatos que contienen hidroxilo que se obtienen haciendo reaccionar compuestos de tripóxido, por ejemplo los triglicidil éteres de dichos trioles, con ácido (met)acrílico. También es posible usar, por ejemplo, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de bistrimetilolpropano, monohidroxitriacrilato o metacrilato de pentaeritritol, o monohidroxipentacrilato o metacrilato de dipentaeritritol. En algunas realizaciones, los tri(met)acrilatos comprenden triacrilato o metacrilato de 1,1-trimetilolpropano, triacrilato o metacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano toxilado o propoxilado, triacrilato de glicerol etoxilado o propoxilado, monohidroxitriacrilato o metacrilato de pentaeritritol o triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato. Otros ejemplos de tri(met)acrilatos aromáticos adecuados son los productos de reacción de triglicidil éteres de trihidroxibenceno y fenol o novolacas de cresol que contienen tres grupos hidroxilo, con ácido (met)acrílico.
- 35 En algunos casos, un diluyente reactivo comprende ésteres de diacrilato y/o dimetacrilato de dioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, incluyendo 1,3- o 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietylenglicol, tetraetylenglicol, polietilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol etoxilado o propoxilado, 1,4-dihidroximetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano o bis(4-hidroxiciclohexil)metano, hidroquinona, 4,4'-dihidroxibifenilo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol A etoxilado o propoxilado, bisfenol F etoxilado o propoxilado o bisfenol S etoxilado o propoxilado. En algunos casos, un diluyente reactivo descrito en la presente memoria comprende uno o más acrilatos o metacrilatos de funcionalidad superior tales como monohidroxipentaacrilato de dipentaeritritol o tetraacrilato de bis(trimetilolpropano).
- 40 En ciertas realizaciones, la composición fotopolimerizable consiste esencialmente en componentes multifuncionales o está libre de componentes monofuncionales. Esto significa que la composición fotopolimerizable contiene un 2 % en peso o menos de componentes monofuncionales. Una ventaja de tales composiciones fotopolimerizables es que tienden a contener una cantidad mínima o nula de diluyente reactivo sin reaccionar que puede lixiviarse de un artículo después del curado. Para aplicaciones en las que el artículo es un artículo de ortodoncia, esto minimiza la liberación del diluyente reactivo sin reaccionar en la boca del paciente.
- 45 En ciertas realizaciones, el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, 375 g/mol o menos, 350 g/mol o menos, 325 g/mol o menos, 300 g/mol o menos, 275 g/mol o menos, 225 g/mol o menos, o 200 g/mol o menos. La inclusión de uno o más diluyentes reactivos con tales pesos moleculares puede ayudar a proporcionar una composición fotopolimerizable que tiene una viscosidad suficientemente baja para su uso con métodos de polimerización en cuba. En ciertas realizaciones, el al menos un diluyente reactivo comprende un peso molecular de 200 g/mol a 400 g/mol, inclusive.
- 50 En ciertas realizaciones, el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, 375 g/mol o menos, 350 g/mol o menos, 325 g/mol o menos, 300 g/mol o menos, 275 g/mol o menos, 225 g/mol o menos, o 200 g/mol o menos. La inclusión de uno o más diluyentes reactivos con tales pesos moleculares puede ayudar a proporcionar una composición fotopolimerizable que tiene una viscosidad suficientemente baja para su uso con métodos de polimerización en cuba. En ciertas realizaciones, el al menos un diluyente reactivo comprende un peso molecular de 200 g/mol a 400 g/mol, inclusive.
- 55 El diluyente reactivo se incluye en la composición fotopolimerizable en una cantidad del 5 al 50 % en peso, inclusive, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, tal como del 25 al 50 % en peso, inclusive. Típicamente, el diluyente reactivo se incluye en la composición fotopolimerizable en una cantidad del 5 % en peso o más, del 10 % en peso o más, del 15 % en peso o más, del 20 % en peso o más, del 25 % en peso o más, o del 30 % en peso o más; y el 50 % en peso o menos, el 45 % en peso o menos, el 40 % en peso o menos, el 35 % en peso o menos, el 30 % en peso o menos, el 25 % en peso o menos, o el 20 % en peso o menos, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable.

Aditivos

Las composiciones fotopolimerizables descritas en la presente memoria, en algunos casos, comprenden además uno o más aditivos, tales como uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en fotoiniciadores, inhibidores, agentes estabilizantes, sensibilizadores, modificadores de la absorción, cargas y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, la composición fotopolimerizable comprende además uno o más fotoiniciadores. Ejemplos de fotoiniciadores adecuados son los disponibles con las denominaciones comerciales IRGACURE y DAROCUR de BASF (Ludwigshafen, Alemania) e incluyen 1-hidroxiciclohexil fenil cetona (IRGACURE 184), 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (IRGACURE 651), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (IRGACURE 819), 1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE 2959), 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)utanona (IRGACURE 369), 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (IRGACURE 907), oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona] ESACURE ONE (Lamberti S.p.A., Gallarate, Italia), 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (DAROCUR 1173), óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina (IRGACURE TPO) y fosfato de 2,4,6-trimetilbenzoilfenilo (IRGACURE TPO-L). Los fotoiniciadores adecuados adicionales incluyen, por ejemplo y sin limitación, bencildimetilcetal, 2-metil-2-hidroxipropofenona, metil éter de benzoína, isopropil éter de benzoína, metil éter de anisoína, cloruros de sulfonilo aromáticos, oximas fotoactivas y combinaciones de los mismos.

Un fotoiniciador puede estar presente en una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria en cualquier cantidad según las limitaciones particulares del procedimiento de fabricación aditiva. En algunas realizaciones, un fotoiniciador está presente en una composición fotopolimerizable en una cantidad de hasta aproximadamente el 5 % en peso, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable. En algunos casos, un fotoiniciador está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,1-5 % en peso, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable.

Además, una composición de material fotopolimerizable descrita en la presente memoria puede comprender además uno o más sensibilizadores para aumentar la eficacia de uno o más fotoiniciadores que también pueden estar presentes. En algunas realizaciones, un sensibilizador comprende isopropiltioxantona (ITX) o 2-clorotioxantona (CTX). También se pueden usar otros sensibilizadores. Si se usa en la composición fotopolimerizable, un sensibilizador puede estar presente en una cantidad que oscila entre aproximadamente el 0,01 % en peso o aproximadamente el 1 % en peso, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable.

Una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria también comprende opcionalmente uno o más inhibidores de la polimerización o agentes estabilizantes. Con frecuencia se incluye un inhibidor de la polimerización en una composición fotopolimerizable para proporcionar estabilidad térmica adicional a la composición. Un agente estabilizante, en algunos casos, comprende uno o más antioxidantes. Se puede usar cualquier antioxidante que no sea incompatible con los objetivos de la presente descripción. En algunas realizaciones, por ejemplo, los antioxidantes adecuados incluyen diversos compuestos de arilo, incluyendo hidroxitolueno butilado (BHT), que también se puede usar como inhibidor de la polimerización en realizaciones descritas en la presente memoria. Además, o como alternativa, un inhibidor de la polimerización comprende metoxihidroquinona (MEHQ).

En algunos casos, un inhibidor de la polimerización, si se usa, está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,001-2 % en peso, del 0,001 al 1 % en peso o del 0,01-1 % en peso, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable. Además, si se usa, un agente estabilizante está presente en una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria en una cantidad de aproximadamente el 0,1-5 % en peso, aproximadamente el 0,5-4 % en peso o aproximadamente el 1-3 % en peso, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable.

Una composición fotopolimerizable tal como se describe en la presente memoria también puede comprender uno o más modificadores de la absorción (por ejemplo, tintes, abrillantadores ópticos, pigmentos, cargas particuladas, etc.) para controlar la profundidad de penetración de la radiación actínica. Un modificador de la absorción particularmente adecuado es el Tinopal OB, un benzoxazol, 2,2'-(2,5-tiofenodiil)bis[5-(1,1-dimetiletilo)], comercializado por BASF Corporation, Florham Park, NJ. El modificador de la absorción, si se usa, puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,001-5 % en peso, aproximadamente el 0,01-1 % en peso, aproximadamente el 0,1-3 % en peso o aproximadamente el 0,1-1 % en peso, basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable.

Las composiciones fotopolimerizables pueden incluir cargas, incluyendo cargas a escala nanométrica. Ejemplos de cargas adecuadas son materiales que se producen de manera natural o sintéticos incluyendo, pero sin limitarse a: sílice (SiO_2 (por ejemplo, cuarzo)); alúmina (Al_2O_3), circonia, nitruros (por ejemplo, nitruro de silicio); vidrios y cargas derivadas, por ejemplo, de Zr, Sr, Ce, Sb, Sn, Ba, Zn y Al; feldespato; vidrio de borosilicato; caolín (arcilla de china); talco; circonia; titania; y partículas de sílice submicrométricas (por ejemplo, sílices pirogénicas tales como las disponibles con las denominaciones comerciales AEROSIL, incluyendo las sílices "OX 50", "130", "150" y "200" de Degussa Corp., Akron, OH y las sílices CAB-O-SIL M5 y TS-720 de Cabot Corp., Tuscola, IL). También son posibles cargas orgánicas fabricadas por materiales poliméricos, tales como los descritos en la publicación internacional n.º WO09/045752 (Kal gutkar et al.).

- Las composiciones pueden contener además refuerzos fibrosos y colorantes tales como tintes, pigmentos y tintes pigmentarios. Los ejemplos de refuerzo fibroso adecuado incluyen microfibrillas de PGA, microfibrillas de colágeno y otras, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 6.183.593 (Narang et al.). Los ejemplos de colorantes adecuados tal como se describe en la patente estadounidense n.º 5.981.621 (Clark et al.) incluyen 1-hidroxi-4-[4-metilfenilamino]-9,10-antracenodiona (violeta FD&C n.º 2); sal de disodio del ácido 6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil)oxo]-2-naftalenosulfónico (amarillo FD&C n.º 6); 9-(o-carboxifenil)-6-hidroxi-2,4,5,7-tetrayodo-3H-xanten-3-ona, sal de disodio, monohidratada (rojo FD&C n.º 3); y similares.
- 5 Las fibras discontinuas también son cargas adecuadas, tales como fibras que comprenden carbono, cerámica, vidrio o combinaciones de los mismos. Las fibras discontinuas adecuadas pueden tener una variedad de composiciones, tales como fibras cerámicas. Las fibras cerámicas se pueden producir en longitudes continuas, que se cortan o someten a cizalladura para proporcionar las fibras cerámicas discontinuas. Las fibras cerámicas se pueden producir a partir de una variedad de filamentos cerámicos comercialmente disponibles. Los ejemplos de filamentos útiles para formar las fibras cerámicas incluyen las fibras de óxido cerámico comercializadas con la marca NEXTEL (3M Company, St. Paul, MN). NEXTEL es una fibra de óxido cerámico de filamento continuo que tiene un bajo alargamiento y contracción a temperaturas de funcionamiento, y ofrece buena resistencia química, baja conductividad térmica, resistencia al choque térmico y baja porosidad. Los ejemplos específicos de fibras NEXTEL incluyen NEXTEL 312, NEXTEL 440, NEXTEL 550, NEXTEL 610 y NEXTEL 720. NEXTEL 312 y NEXTEL 440 son aluminoborosilicatos refractarios que incluyen Al_2O_3 , SiO_2 y B_2O_3 . NEXTEL 550 y NEXTEL 720 son aluminosilice y NEXTEL 610 es alúmina.
- 10 20 Durante la fabricación, los filamentos de NEXTEL se recubren con encolados o acabados orgánicos que sirven como ayuda en el procesamiento textil. El encolado puede incluir el uso de almidón, aceite, cera u otros componentes orgánicos aplicados a la hebra del filamento para proteger y facilitar la manipulación. El encolado se puede eliminar de los filamentos cerámicos limpiando térmicamente los filamentos o las fibras cerámicas a una temperatura de 700 °C durante de una a cuatro horas.
- 25 Las fibras cerámicas se pueden cortar, moler o picar para proporcionar longitudes relativamente uniformes, lo que se puede lograr cortando filamentos continuos del material cerámico en una operación de cizallamiento mecánico o una operación de corte por láser, entre otras operaciones de corte. Dada la naturaleza altamente controlada de ciertas operaciones de corte, la distribución del tamaño de las fibras cerámicas es muy estrecha y permite controlar la propiedad del compuesto. La longitud de la fibra cerámica se puede determinar, por ejemplo, usando un microscopio óptico (Olympus MX61, Tokio, Japón) equipado con una cámara CCD (Olympus DP72, Tokio, Japón) y un software analítico (Olympus Stream Essentials, Tokio, Japón). Las muestras se pueden preparar esparciendo muestras representativas de la fibra cerámica en un portaobjetos de vidrio y midiendo las longitudes de al menos 200 fibras cerámicas con un aumento de 10X.
- 30 35 Las fibras adecuadas incluyen, por ejemplo, fibras cerámicas disponibles con el nombre comercial NEXTEL (disponibles de 3M Company, St. Paul, MN), tales como NEXTEL 312, 440, 610 y 720. Una fibra cerámica actualmente preferida comprende $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristalina. Se describen fibras de alúmina adecuadas, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 4.954.462 (Wood et al.) y la patente estadounidense n.º 5.185.299 (Wood et al.). Fibras de alfa-alúmina ilustrativas se comercializan con denominación comercial NEXTEL 610 (3M Company, St. Paul, MN). En algunas realizaciones, las fibras de alúmina son fibras de alfa-alúmina policristalina y comprenden, basándose en el óxido teórico, más del 99 por ciento en peso de Al_2O_3 y el 0,2-0,5 por ciento en peso de SiO_2 , basándose en el peso total de las fibras de alúmina. En otras realizaciones, algunas fibras de alfa-alúmina policristalina deseables comprenden alfa-alúmina que tiene un tamaño de grano promedio de menos de un micrómetro (o incluso, en algunas realizaciones, de menos de 0,5 micrómetros). En algunas realizaciones, las fibras de alfa-alúmina policristalina tienen una resistencia a la tracción promedio de al menos 1,6 GPa (en algunas realizaciones, al menos 2,1 GPa, o incluso, al menos 2,8 GPa). Se describen fibras de aluminosilicato adecuadas, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 4.047.965 (Karst et al.). Fibras de aluminosilicato ilustrativas se comercializan con las denominaciones comerciales NEXTEL 440 y NEXTEL 720, por 3M Company (St. Paul, MN). Se describen fibras de aluminoborosilicato, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 3.795.524 (Sowman). Fibras de aluminoborosilicato ilustrativas se comercializan con la denominación comercial NEXTEL 312 por 3M Company. Pueden fabricarse fibras de nitruro de boro, por ejemplo, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 3.429.722 (Economy) y la patente estadounidense n.º 5.780.154 (Okano et al.).
- 40 45 50 55 60 También pueden formarse fibras cerámicas a partir de otros filamentos de óxido cerámico adecuados. Los ejemplos de tales filamentos de óxido cerámico incluyen los disponibles en Central Glass Fiber Co., Ltd. (por ejemplo, EFH75-01, EFH150-31). También se prefieren las fibras de vidrio de aluminoborosilicato, que contienen menos de aproximadamente el 2 % de álcali o están sustancialmente libres de álcali (es decir, fibras de "vidrio E"). Las fibras de vidrio E están disponibles de numerosos proveedores comerciales.
- 65 Los ejemplos de pigmentos útiles incluyen, sin limitación: pigmentos blancos, tales como óxido de titanio, fosfato de cinc, sulfuro de cinc, óxido de cinc y litopón; pigmentos rojos y rojo-anaranjados, tales como óxido de hierro (granate, rojo, rojo claro), óxido de hierro/cromo, sulfoseleniuro de cadmio y mercurio de cadmio (granate, rojo, naranja); azul ultramarino (azul, rosa y violeta), cromo-estaño (rosa), manganeso (violeta), cobalto (violeta); pigmentos de color naranja, amarillo y beige tales como titanato de bario, sulfuro de cadmio (amarillo), cromo (naranja, amarillo), molibdato (naranja), cromato de cinc (amarillo), titanato de níquel (amarillo), óxido de hierro (amarillo), níquel tungsteno titanio,

5 ferrita de cinc y titanato de cromo; pigmentos marrones tales como óxido de hierro (beis, marrón), óxido de manganeso/antimonio/titanio, titanato de manganeso, sienas naturales (marrón oscuro), titanio, tungsteno y manganeso; pigmentos azul verdosos, tales como aluminato de cromo (azul), cromo cobalto-alúmina (turquesa), azul hierro (azul), manganeso (azul), cromo y óxido de cromo (verde) y verde titanio; así como pigmentos negros, como el negro de óxido de hierro y el negro de carbono. Las combinaciones de pigmentos se usan generalmente para lograr el tono de color deseado en la composición curada.

10 El uso de tintes y pigmentos fluorescentes también puede ser beneficioso para permitir que la composición impresa se vea con luz negra. Un colorante fluorescente soluble en hidrocarburos particularmente útil es el 2,5-bis(5-terc-butil-2-benzoxazolil)-1-tiopheno. Los colorantes fluorescentes, tales como rodamina, también pueden unirse a polímeros catiónicos e incorporarse como parte de la resina.

15 Si se desea, las composiciones de la descripción pueden contener otros aditivos tales como indicadores, aceleradores, tensioactivos, agentes humectantes, antioxidantes, ácido tartárico, agentes quelantes, agentes tamponantes y otros componentes similares que resultarán evidentes para los expertos en la técnica. Además, se pueden añadir opcionalmente medicamentos u otras sustancias terapéuticas a las composiciones fotopolimerizables. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, fuentes de fluoruro, agentes blanqueadores, agentes anticaries (por ejemplo, xilitol), agentes remineralizantes (por ejemplo, compuestos de fosfato de calcio y otras fuentes de calcio y fuentes de fosfato), enzimas, refrescantes del aliento, anestésicos, agentes de coagulación, neutralizadores de ácidos, agentes quimioterápicos, modificadores de la respuesta inmunitaria, tixótropos, polioles, agentes antiinflamatorios, agentes antimicrobianos, agentes antifúngicos, agentes para tratar xerostomía, desensibilizantes y similares, del tipo que se usa con frecuencia en composiciones dentales.

20 25 También se pueden emplear combinaciones de cualquiera de los aditivos anteriores. Un experto en la técnica puede realizar la selección y la cantidad de cualquiera de tales aditivos para lograr el resultado deseado sin experimentación excesiva.

30 35 Los materiales de las composiciones fotopolimerizables en la presente memoria también pueden presentar una variedad de propiedades deseables, como artículos no curados, curados y poscurados. Una composición fotopolimerizable, cuando no está curada, tiene un perfil de viscosidad consistente con los requisitos y parámetros de uno o más dispositivos de fabricación aditiva (por ejemplo, sistemas de impresión en 3D). En algunos casos, una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria, cuando no está curada, presenta una viscosidad dinámica de aproximadamente 0,1-1000 Pa·s, aproximadamente 0,1-100 Pa·s o aproximadamente 1-10 Pa·s usando un reómetro de cojinete magnético AR-G2 de TA Instruments que usa un sistema de medición de conos y placas de 40 mm a 40 grados Celsius y a una velocidad de cizallamiento de 0,1 1/s, cuando se mide según la norma ASTM D4287, tal como se expone en el método de ensayo del ejemplo a continuación. En algunos casos, una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria cuando no está curada presenta una viscosidad dinámica de menos de aproximadamente 10 Pa·s, cuando se mide según la norma ASTM D4287 modificada.

40 Artículos y métodos

En un segundo aspecto, la presente descripción proporciona un artículo de ortodoncia. El artículo comprende un producto de reacción de una composición fotopolimerizable, comprendiendo la composición fotopolimerizable:

45 (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano;
 (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato;
 50 (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y
 (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable. La composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales, y en donde la composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales, y en donde el artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando la muestra de ensayo de tipo V. En muchos casos, la composición fotopolimerizable del artículo se polimeriza en cuba, como se describe en detalle a continuación.

60 La forma del artículo no está limitada y puede comprender una película o un artículo integral conformado. Por ejemplo, una película puede prepararse fácilmente moldeando la composición fotopolimerizable según el primer aspecto, y luego sometiendo la composición moldeada a radiación actínica para polimerizar la composición fotopolimerizable. En muchas realizaciones, el artículo comprende un artículo integral conformado, en el que un solo artículo integral proporciona más de una variación en la dimensión. Por ejemplo, el artículo puede comprender uno o más canales, uno o más cortes, una o más perforaciones o combinaciones de los mismos. Por lo general, no es posible proporcionar tales características en un artículo integral usando métodos de moldeo convencionales. En realizaciones

seleccionadas, el artículo comprende un artículo de ortodoncia. Los artículos de ortodoncia se describen con más detalle a continuación.

En un tercer aspecto, la presente descripción proporciona un método para fabricar un artículo de ortodoncia. El método comprende:

(i) proporcionar una composición fotopolimerizable que comprende: (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano; (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo; (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato; y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, en donde la composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales, y en donde el artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando una muestra de ensayo de tipo V;

(ii) curar selectivamente la composición fotopolimerizable para formar un artículo; y

(iii) opcionalmente curar el componente de uretano no polimerizado y/o el diluyente reactivo que queda después de la etapa (ii).

En muchos casos, la composición fotopolimerizable se cura usando radiación actínica que comprende radiación UV, radiación de haz de electrones, radiación visible o una combinación de las mismas. Además, el método comprende opcionalmente además el poscurado del artículo usando radiación actínica o calor.

En los métodos de fabricación aditiva, el método comprende además (iv) repetir las etapas (i) y (ii) para formar múltiples capas y crear el artículo que comprende una estructura tridimensional antes de la etapa (iii). En ciertas realizaciones, el método comprende la polimerización en cuba de la composición fotopolimerizable. Cuando se emplea la polimerización en cuba, la radiación puede dirigirse a través de una pared de un recipiente (por ejemplo, una cuba) que contiene la composición fotopolimerizable, tal como una pared lateral o una pared inferior.

Una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria en estado curado, en algunas realizaciones, puede presentar una o más propiedades deseadas. Una composición fotopolimerizable en estado “curado” puede comprender una composición fotopolimerizable que incluye un componente polimerizable que se ha polimerizado y/o reticulado al menos parcialmente. Por ejemplo, en algunos casos, un artículo curado está polimerizado o reticulado en al menos aproximadamente el 10 % o polimerizado o reticulado en al menos aproximadamente el 30 %. En algunos casos, una composición fotopolimerizable curada está polimerizada o reticulada en al menos aproximadamente el 50 %, al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 80 % o al menos aproximadamente el 90 %. Una composición fotopolimerizable curada también puede estar polimerizada o reticulada en entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 99 %.

La adaptabilidad y durabilidad de un artículo curado fabricado a partir de las composiciones fotopolimerizables de la presente descripción se pueden determinar en parte mediante ensayos convencionales de tracción, módulo y/o alargamiento. Las composiciones fotopolimerizables se pueden caracterizar típicamente por al menos uno de los siguientes parámetros después del endurecimiento. Ventajosamente, el alargamiento a la rotura es típicamente del 25 % o más, el 27 % o más, el 30 % o más, el 32 % o más, el 35 % o más, el 40 % o más, el 45 % o más, el 50 % o más, el 55 % o más, o el 60 % o más; y el 200 % o menos, el 100 % o menos, el 90 % o menos, el 80 % o menos, o el 70 % o menos. Dicho de otro modo, el alargamiento a la rotura del artículo curado puede oscilar entre el 25 % y el 200 %. En algunas realizaciones, el alargamiento a la rotura es de al menos el 30 % y no superior al 100 %. La resistencia máxima a la tracción es típicamente de 15 megapascales (MPa) o más, 20 MPa o más, 25 MPa o más, o 30 MPa o más, y es típicamente de 80 MPa o menos, cada una tal como se determina según la norma ASTM D638-10. Aunque el componente de uretano tiene el mayor efecto sobre el alargamiento a la rotura de un artículo, otros componentes de la composición fotopolimerizable también influyen en el alargamiento a la rotura, por ejemplo, la longitud de una cadena lineal o ramificación de un diluyente reactivo tiende a correlacionarse positivamente con el alargamiento a la rotura del artículo final. El módulo de tracción es típicamente de 200 MPa o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10. Dichas propiedades de alargamiento se pueden medir, por ejemplo, mediante los métodos descritos en la norma ASTM D638-10, utilizando la muestra de ensayo de tipo V. Las propiedades mecánicas anteriores son particularmente adecuadas para artículos que requieren elasticidad y flexibilidad, junto con una resistencia al desgaste adecuada y una baja higroscopidad.

Las composiciones fotopolimerizables descritas en la presente memoria se pueden mezclar mediante técnicas conocidas. En algunas realizaciones, por ejemplo, un método para la preparación de una composición fotopolimerizable descrito en la presente memoria comprende las etapas de mezclar todos o sustancialmente todos los componentes de la composición fotopolimerizable, calentar la mezcla y, opcionalmente, filtrar la mezcla calentada. El ablandamiento de la mezcla, en algunas realizaciones, se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 50 °C o en un intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 85 °C. En algunas realizaciones, una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria se produce colocando todos o sustancialmente todos

los componentes de la composición en un recipiente de reacción y calentando la mezcla resultante hasta una temperatura que oscila entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 85 °C con agitación. El calentamiento y la agitación se continúan hasta que la mezcla alcanza un estado sustancialmente homogeneizado.

5 Fabricación de un artículo

Una vez preparadas como se ha expuesto anteriormente, las composiciones fotopolimerizables de la presente descripción pueden usarse en innumerables procedimientos de fabricación aditiva para crear una variedad de artículos, incluido moldear una película como se indicó anteriormente. En la figura 1 se ilustra un método generalizado 10 **100** para crear artículos tridimensionales. Cada etapa del método se comentará con mayor detalle a continuación. En primer lugar, en la **etapa 110** se proporciona la composición fotopolimerizable deseada (por ejemplo, que comprende al menos un componente de uretano, al menos un diluyente reactivo y un fotoiniciador) y se introduce en un depósito, cartucho u otro recipiente adecuado para su uso por o en un dispositivo de fabricación aditiva. El dispositivo de fabricación aditiva cura selectivamente la composición fotopolimerizable según un conjunto de instrucciones de diseño 15 computarizadas en la **etapa 120**. En la **etapa 130**, se repiten la **etapa 110** y/o la **etapa 120** para formar múltiples capas para crear el artículo que comprende una estructura tridimensional (por ejemplo, un alineador de ortodoncia). Opcionalmente, la composición fotopolimerizable no curada se retira del artículo en la **etapa 140** y, además, opcionalmente, se somete el artículo a un curado adicional para polimerizar los componentes fotopolimerizables no curados restantes en el artículo en la **etapa 150**.

20 Los métodos de impresión de un artículo u objeto tridimensional descritos en la presente memoria pueden incluir formar el artículo a partir de una pluralidad de capas de una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria capa por capa. Además, las capas de una composición de material de construcción se pueden depositar según una imagen del artículo tridimensional en un formato legible por ordenador. En algunas o todas las realizaciones, 25 la composición fotopolimerizable se deposita según parámetros de diseño asistido por ordenador (CAD) preseleccionados.

30 Además, debe entenderse que los métodos de fabricación de un artículo en 3D descritos en la presente memoria pueden incluir los denominados métodos de impresión en 3D de “estereolitografía/polimerización en cuba”. Se conocen otras técnicas para la fabricación tridimensional y pueden adaptarse adecuadamente para su uso en las aplicaciones descritas en la presente memoria. De manera más general, siguen volviéndose disponibles técnicas de 35 fabricación tridimensional. Todas estas técnicas pueden adaptarse para su uso con las composiciones fotopolimerizables descritas en la presente memoria, siempre que ofrezcan viscosidades y resoluciones de fabricación compatibles para las propiedades del artículo especificadas. La fabricación puede realizarse usando cualquiera de las tecnologías de fabricación descritas en la presente memoria, ya sea sola o en varias combinaciones, usando datos que representan un objeto tridimensional, que pueden reformatarse o adaptarse de cualquier otro modo según sea necesario para una impresión particular u otra tecnología de fabricación.

40 Es completamente posible formar un artículo en 3D a partir de una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria usando polimerización en cuba (por ejemplo, estereolitografía). Por ejemplo, en algunos casos, un método de impresión de un artículo en 3D comprende retener una composición fotopolimerizable descrita en la presente memoria en estado fluido en un recipiente y aplicar selectivamente energía a la composición fotopolimerizable en el recipiente para solidificar al menos una parte de una capa fluida de la composición fotopolimerizable, formando así una capa endurecida que define una sección transversal del artículo en 3D. Además, un método descrito en la 45 presente memoria puede comprender además subir o bajar la capa endurecida de la composición fotopolimerizable para proporcionar una nueva o segunda capa fluida de composición fotopolimerizable no endurecida en la superficie del fluido del recipiente, y luego aplicar nuevamente energía de manera selectiva a la composición fotopolimerizable en el recipiente para solidificar al menos una parte de la nueva o segunda capa fluida de la composición fotopolimerizable para formar una segunda capa solidificada que define una segunda sección transversal del artículo 50 en 3D. Además, las secciones transversales primera y segunda del artículo en 3D pueden unirse o adherirse entre sí en la dirección z (o la dirección de construcción correspondiente a la dirección de subida o bajada mencionada anteriormente) mediante la aplicación de la energía para solidificar la composición fotopolimerizable. Además, la aplicación selectiva de energía a la composición fotopolimerizable en el recipiente puede comprender aplicar radiación actínica, tal como radiación UV, radiación visible o radiación de haz de electrones, que tenga una energía suficiente 55 para curar la composición fotopolimerizable. Un método descrito en la presente memoria también puede comprender aplanar una nueva capa de composición fotopolimerizable fluida proporcionada al subir o bajar una plataforma elevadora. Tal aplanamiento se puede llevar a cabo, en algunos casos, utilizando una escobilla o un rodillo o un cordón de revestimiento. El aplanamiento corrige el grosor de una o más capas antes de curar el material al uniformizar el material dispensado para eliminar el exceso de material y crear una superficie orientada hacia arriba plana o expuesta 60 uniformemente lisa en la plataforma de soporte de la impresora.

65 Debe entenderse además que el procedimiento anterior se puede repetir un número seleccionado de veces para proporcionar el artículo en 3D. Por ejemplo, en algunos casos, este procedimiento se puede repetir “n” veces. Además, debe entenderse que una o más etapas de un método descrito en la presente memoria, tal como una etapa de aplicación selectiva de energía a una capa de composición fotopolimerizable, pueden llevarse a cabo según una imagen del artículo en 3D en un formato legible por ordenador. Las impresoras estereolitográficas adecuadas incluyen

la Viper Pro SLA, disponible de 3D Systems, Rock Hill, SC y la Asiga Pico Plus39, disponible de Asiga USA, Anaheim Hills, CA.

- 5 La figura 2 muestra un aparato de estereolitografía (“SLA”) ilustrativo que puede usarse con las composiciones fotopolimerizables y los métodos descritos en la presente memoria. En general, el SLA **200** puede incluir un láser **202**, una óptica **204**, una lente de dirección **206**, un elevador **208**, una plataforma **210** y un borde recto **212**, dentro de una cuba **214** llena con la composición fotopolimerizable. En funcionamiento, el láser **202** se dirige a través de una superficie de la composición fotopolimerizable para curar una sección transversal de la composición fotopolimerizable, después de lo cual el elevador **208** hace descender ligeramente la plataforma **210** y se cura otra sección transversal.
- 10 10 El borde recto **212** puede barrer la superficie de la composición curada entre las capas para suavizar y normalizar la superficie antes de la adición de una nueva capa. En otras realizaciones, la cuba **214** puede llenarse lentamente con resina líquida mientras se dibuja un artículo, capa por capa, sobre la superficie superior de la composición fotopolimerizable.
- 15 15 Una tecnología relacionada, la polimerización en cuba con procesamiento digital de luz (“DLP”), también emplea un recipiente de polímero curable (por ejemplo, una composición fotopolimerizable). Sin embargo, en un sistema basado en DLP, se proyecta una sección transversal bidimensional sobre el material curable para curar la sección deseada de un plano completo transversal al haz proyectado de una vez. Se pretende que todos los sistemas poliméricos curables de este tipo que puedan adaptarse para su uso con las composiciones fotopolimerizables descritas en la 20 20 presente memoria entren dentro del alcance del término “sistema de polimerización en cuba” tal como se usa en la presente memoria. En ciertas realizaciones, se puede emplear un aparato adaptado para usarse en modo continuo, tal como un aparato disponible comercialmente de Carbon 3D, Inc. (Redwood City, CA), por ejemplo, como se describe en las patentes estadounidenses n.ºs 9.205.601 y 9.360.757 (ambas de DeSimone et al.).
- 25 25 Haciendo referencia a la figura 5, se proporciona un esquema general de otro aparato de SLA que puede usarse con las composiciones fotopolimerizables y los métodos descritos en la presente memoria. En general, el aparato **500** puede incluir un láser **502**, una óptica **504**, una lente de dirección **506**, un elevador **508** y una plataforma **510**, dentro de una cuba **514** llena con la composición fotopolimerizable **519**. En funcionamiento, el láser **502** se dirige a través de una pared **520** (por ejemplo, el suelo) de la cuba **514** y entra en la composición fotopolimerizable para curar una 30 30 sección transversal de la composición fotopolimerizable **519** para formar un artículo **517**, tras lo cual el elevador **508** hace subir ligeramente la plataforma **510** y se cura otra sección transversal.
- 35 35 De manera más general, la composición fotopolimerizable se cura típicamente usando radiación actínica, tal como radiación UV, radiación de haz de electrones, radiación visible o cualquier combinación de las mismas. El profesional experto puede seleccionar una fuente de radiación adecuada y un intervalo de longitudes de onda para una aplicación particular sin experimentación indebida.
- 40 40 Una vez que se ha formado el artículo en 3D, típicamente se retira del aparato de fabricación aditiva y se enjuaga (por ejemplo, un enjuague por ultrasonidos, o por burbujeo, o por pulverización) en un disolvente, lo que disolverá una parte de la composición fotopolimerizable no curada, pero no el artículo en estado sólido curado (por ejemplo, un cuerpo verde). También se puede utilizar cualquier otro método convencional para limpiar el artículo y eliminar el material no curado de la superficie del artículo. En esta etapa, el artículo tridimensional típicamente tiene suficiente resistencia en verde como para su manipulación en las etapas opcionales restantes del método **100**.
- 45 45 En ciertas realizaciones de la presente descripción, se espera que el artículo formado obtenido en la **etapa 120** se contraiga (es decir, reduzca su volumen) de tal modo que las dimensiones del artículo después de la **etapa 150** (opcional) sean más pequeñas de lo esperado. Por ejemplo, un artículo curado puede contraerse menos del 5 % en volumen, menos del 4 %, menos del 3 %, menos del 2 % o incluso menos del 1 % en volumen, lo que contrasta con otras composiciones que proporcionan artículos que se contraen aproximadamente el 6-8 % en volumen tras el poscurado opcional. La cantidad de contracción en porcentaje en volumen no dará típicamente como resultado una distorsión significativa en la forma del objeto final. Por lo tanto, se contempla particularmente que las dimensiones en la representación digital del eventual artículo curado pueden ajustarse a escala según un factor de escala global para compensar esta contracción. Por ejemplo, en algunas realizaciones, al menos una parte de la representación del artículo digital puede ser al menos el 101 % del tamaño deseado del aparato impreso, en algunas realizaciones al menos el 102 %, en algunas realizaciones al menos el 104 %, en algunas realizaciones, al menos el 105 % y en algunas realizaciones, al menos el 110 %.
- 55 55 Se puede calcular un factor de escala global para cualquier formulación de composición fotopolimerizable dada creando una parte de calibración según las **etapas 110** y **120** anteriores. Las dimensiones del artículo de calibración se pueden medir antes del poscurado.
- 60 60 En general, el artículo tridimensional formado mediante la fabricación aditiva inicial en la **etapa 120**, como se ha comentado anteriormente, no está completamente curado, lo que significa que no todo el material fotopolimerizable de la composición se ha polimerizado incluso después del enjuague. Parte del material fotopolimerizable no curado se retira típicamente de la superficie del artículo impreso durante un procedimiento de limpieza (por ejemplo, la **etapa 140** opcional). La superficie del artículo, así como el propio artículo en volumen, aún retiene típicamente material

fotopolímerizable sin curar, lo que sugiere un curado adicional. La eliminación de composición fotopolímerizable residual no curada es particularmente útil cuando el artículo se va a someter posteriormente a poscurado, para minimizar que la composición fotopolímerizable residual no curada se cure de manera indeseable directamente sobre el artículo.

- 5 Puede lograrse un curado adicional irradiando adicionalmente con radiación actínica, calentando o ambos. La exposición a la radiación actínica se puede lograr con cualquier fuente de radiación conveniente, generalmente radiación UV, radiación visible y/o radiación de haz de electrones, durante un tiempo que oscila entre aproximadamente 10 y más de 60 minutos. El calentamiento se lleva a cabo generalmente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 75-150 °C, durante un tiempo que oscila entre aproximadamente 10 y más de 60 minutos en una atmósfera inerte. Los denominados hornos de poscurado, que combinan radiación UV y energía térmica, son particularmente adecuados para su uso en el procedimiento de poscurado de la **etapa 150**. En general, el poscurado mejora las propiedades mecánicas y la estabilidad del artículo tridimensional en relación con el mismo artículo tridimensional que no se somete a poscurado.
- 10 15 A continuación se describen los métodos generales para crear un alineador de bandeja transparente como aparato impreso **300**. Sin embargo, se pueden crear otros artículos dentales y de ortodoncia usando técnicas similares y las composiciones fotopolímerizables de la presente descripción. Los ejemplos representativos incluyen, pero no se limitan a, los aparatos extraíbles que tienen ventanas oclusales descritos en la publicación de solicitud internacional n.º 20 WO2016/109660 (Raby et al), los aparatos extraíbles con placa palatina descritos en la publicación estadounidense n.º 2014/0356799 (Cinader et al); y los elementos de arco poliméricos elásticos descritos en las solicitudes internacionales n.ºs WO2016/148960 y WO2016/149007 (Oda et al.); así como la publicación estadounidense n.º 2008/0248442 (Cinader et al.). Además, las composiciones fotopolímerizables se pueden usar en la creación de bandejas de unión indirecta, tales como las descritas en la publicación internacional n.º WO2015/094842 (Paehl et al.) y la publicación estadounidense n.º 2011/0091832 (Kim, et al.) y otros artículos dentales, incluyendo, pero sin limitarse a, coronas, puentes, carillas, incrustaciones, recubrimientos, empastes y prótesis (por ejemplo, dentaduras postizas parciales o completas). Otros aparatos y dispositivos de ortodoncia incluyen, pero no se limitan a, aparatos de ortodoncia, tubos bucales, retenedores lingüales, bandas de ortodoncia, correctores de clase II y clase III, dispositivos para la apnea del sueño, abremordidas, botones, tacos y otros dispositivos de fijación.
- 20 25 30 Alternativamente, las composiciones fotopolímerizables se pueden usar en otras industrias, tales como la aeroespacial, la animación y el entretenimiento, la arquitectura y el arte, la automoción, los bienes de consumo y el embalaje, la educación, la electrónica, los audífonos, los artículos deportivos, la joyería, la medicina, la fabricación, etc.
- 35 Fabricación de un aparato de ortodoncia con las composiciones fotopolímerizables
- 40 Una implementación particularmente interesante de un artículo se representa de manera general en la figura 3. El artículo **300** fabricado de manera aditiva es un alineador de bandejas transparente y se puede colocar de forma extraíble sobre algunos o todos los dientes de un paciente. En algunas realizaciones, el aparato **300** es uno de una pluralidad de aparatos de ajuste incremental. El aparato **300** puede comprender una carcasa que tiene una cavidad interna. La cavidad interna está conformada para recibir y reposicionar elásticamente los dientes desde una disposición de dientes hasta una disposición de dientes sucesiva. La cavidad interna puede incluir una pluralidad de receptáculos, cada uno de los cuales está adaptado para conectarse a, y recibir, un diente respectivo del arco dental del paciente. Los receptáculos están separados unos de otros a lo largo de la longitud de la cavidad, aunque las regiones contiguas de los receptáculos adyacentes pueden estar en comunicación entre sí. En algunos casos, la cubierta se ajusta a todos los dientes presentes en la mandíbula superior o la mandíbula inferior. Por lo general, solo se reposicionará(n) alguno(s) de los dientes, mientras que otros de los dientes proporcionarán una base o región de anclaje para mantener el aparato dental en su lugar mientras aplica la fuerza de reposicionamiento elástica contra el diente o los dientes que se van a tratar.
- 45 50 55 Para facilitar el posicionamiento de los dientes del paciente, al menos uno de los receptáculos puede estar desalineado en comparación con el diente correspondiente del paciente. De esta manera, el aparato **300** puede estar configurado para aplicar fuerzas de rotación y/o traslación al diente correspondiente del paciente cuando el paciente lleva puesto el aparato **300**. En algunos ejemplos particulares, el aparato **300** puede estar configurado para proporcionar solo fuerzas de compresión o lineales. En el mismo ejemplo o en diferentes ejemplos, el aparato **300** puede estar configurado para aplicar fuerzas de traslación a uno o más de los dientes dentro de los receptáculos.
- 60 En algunos casos, la carcasa del aparato **300** se ajusta sobre algunos o todos los dientes anteriores presentes en la mandíbula superior o la mandíbula inferior. Por lo general, solo se reposicionará(n) alguno(s) de los dientes, mientras que otros de los dientes proporcionarán una base o región de anclaje para mantener el aparato en su lugar mientras aplica la fuerza de reposicionamiento elástica contra el diente o los dientes que se van a reposicionar. Por consiguiente, un aparato **300** puede diseñarse de tal modo que cualquier receptáculo tenga una forma que facilite la retención del diente en una posición particular con el fin de mantener la posición actual del diente.
- 65 Un método **400** para crear un aparato de ortodoncia usando las composiciones fotopolímerizables de la presente descripción puede incluir etapas generales como se describe en la figura 4. A continuación se comentan con más

detalle aspectos individuales del procedimiento. El procedimiento incluye generar un plan de tratamiento para reposicionar los dientes de un paciente. En resumen, un plan de tratamiento puede incluir la obtención de datos que representan una disposición inicial de los dientes del paciente (**etapa 410**), que típicamente incluye obtener una impresión o escaneo de los dientes del paciente antes del inicio del tratamiento. El plan de tratamiento también incluirá la identificación de una disposición final u objetivo de los dientes anteriores y posteriores del paciente según se deseé (**etapa 420**), así como una pluralidad de disposiciones dentales sucesivas o intermedias planificadas para mover al menos los dientes anteriores a lo largo de una trayectoria de tratamiento desde la disposición inicial hacia la disposición final o objetivo seleccionada (**etapa 430**). Se pueden diseñar virtualmente uno o más aparatos en función del plan de tratamiento (**etapa 440**), y los datos de imagen que representan los diseños de los aparatos se pueden exportar en formato STL, o en cualquier otro formato procesable por ordenador adecuado, a un dispositivo de fabricación aditiva (por ejemplo, un sistema de impresora en 3D) (**etapa 450**). Se puede fabricar un aparato usando una composición fotopolimerizable de la presente descripción retenida en el dispositivo de fabricación aditiva (**etapa 460**).

En algunos casos, se emplea un medio legible por máquina (por ejemplo, no transitorio) en la fabricación aditiva de artículos según al menos ciertos aspectos de la presente descripción. Los datos se almacenan típicamente en el medio legible por máquina. Los datos representan un modelo tridimensional de un artículo, al que se puede acceder mediante al menos un procesador informático que interacciona con un equipo de fabricación aditiva (por ejemplo, una impresora en 3D, un dispositivo de fabricación, etc.). Los datos se utilizan para hacer que el equipo de fabricación aditiva cree un artículo que comprende un producto de reacción de una composición fotopolimerizable, comprendiendo la composición fotopolimerizable: (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano; (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo; (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable. En ciertas realizaciones, el artículo es un artículo de ortodoncia. Preferiblemente, el artículo tiene un alargamiento a la rotura del 25 % o más.

Pueden generarse datos que representan un artículo utilizando modelado informático, tal como datos de diseño asistido por ordenador (CAD). Los datos de imagen que representan el diseño del artículo (por ejemplo, polimérico) se pueden exportar en formato STL, o en cualquier otro formato adecuado procesable por ordenador, al equipo de fabricación aditiva. También se pueden emplear métodos de escaneo para escanear un objeto tridimensional para crear los datos que representan el artículo. Una técnica ilustrativa para adquirir los datos es el escaneo digital. Se puede usar cualquier otra técnica de escaneo adecuada para escanear un artículo, incluyendo radiografía de rayos X, escaneo láser, tomografía axial computarizada (TAC), obtención de imágenes por resonancia magnética (IRM) y obtención de imágenes por ecografía. Otros posibles métodos de escaneo se describen, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2007/0031791 (Cinader, Jr., et al.). El conjunto de datos digitales inicial, que puede incluir tanto datos sin procesar a partir de operaciones de escaneo como datos que representan artículos derivados de los datos sin procesar, se puede procesar para segmentar el diseño de un artículo a partir de cualquier estructura circundante (por ejemplo, un soporte para el artículo). En los casos en donde el artículo es un artículo de ortodoncia, las técnicas de escaneo pueden incluir, por ejemplo, escanear la boca de un paciente para personalizar un artículo de ortodoncia para el paciente.

A menudo, se proporcionan medios legibles por máquina como parte de un dispositivo informático. El dispositivo informático puede tener uno o más procesadores, memoria volátil (RAM), un dispositivo para leer medios legibles por máquina y dispositivos de entrada/salida, tales como un dispositivo de visualización, un teclado y un dispositivo de puntero. Además, un dispositivo informático también puede incluir otro software, firmware o combinaciones de los mismos, tales como un sistema operativo y otro software de aplicación. Un dispositivo informático puede ser, por ejemplo, una estación de trabajo, un ordenador portátil, un asistente digital personal (PDA), un servidor, un ordenador central o cualquier otro dispositivo informático de uso general o específico de aplicación. Un dispositivo informático puede leer instrucciones de software ejecutables desde un medio legible por ordenador (tal como un disco duro, un CD-ROM o una memoria informática), o puede recibir instrucciones de otra fuente conectada de manera lógica al ordenador, tal como otro ordenador conectado en red. Haciendo referencia a la figura 10, un dispositivo informático 1000 a menudo incluye un procesador interno 1080, una pantalla 1100 (por ejemplo, un monitor) y uno o más dispositivos de entrada, tales como un teclado 1140 y un ratón 1120. En la figura 10, se muestra un alineador 1130 en la pantalla 1100.

Haciendo referencia a la figura 6, en ciertas realizaciones, la presente descripción proporciona un sistema 600. El sistema 600 comprende una pantalla 620 que visualiza un modelo en 3D 610 de un artículo (por ejemplo, un alineador 1130 como se muestra en la pantalla 1100 de la figura 10); y uno o más procesadores 630 que, en respuesta al modelo en 3D 610 seleccionado por un usuario, hacen que una impresora en 3D/dispositivo 650 de fabricación aditiva cree un objeto físico del artículo 660. A menudo, se emplea un dispositivo 640 de entrada (por ejemplo, teclado y/o ratón) con la pantalla 620 y el al menos un procesador 630, particularmente para que el usuario seleccione el modelo en 3D 610. El artículo 660 comprende un producto de reacción de una composición fotopolimerizable, comprendiendo la composición fotopolimerizable: (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano; (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo; (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable.

5 Haciendo referencia a la figura 7, un procesador 720 (o más de un procesador) está en comunicación con cada uno de un medio legible por máquina 710 (por ejemplo, un medio no transitorio), una impresora en 3D/dispositivo 740 de fabricación aditiva y, opcionalmente, una pantalla 730 para que la vea un usuario. La impresora en 3D/dispositivo 740 de fabricación aditiva está configurada para fabricar uno o más artículos 750 basándose en instrucciones del procesador 720 que proporcionan datos que representan un modelo en 3D del artículo 750 (por ejemplo, un alineador 1130 como se muestra en la pantalla 1100 de la figura 10) a partir del medio legible por máquina 710.

10 Haciendo referencia a la figura 8, por ejemplo y sin limitación, un método de fabricación aditiva comprende recuperar 810, a partir de un medio legible por máquina (por ejemplo, no transitorio), datos que representan un modelo en 3D de un artículo según al menos una realización de la presente descripción. El método incluye además ejecutar 820, mediante uno o más procesadores, una aplicación de fabricación aditiva que interacciona con un dispositivo de fabricación usando los datos; y generar 830, mediante el dispositivo de fabricación, un objeto físico del artículo. El equipo de fabricación aditiva puede curar selectivamente una composición fotopolimerizable para formar un artículo. El artículo comprende un producto de reacción de una composición fotopolimerizable, comprendiendo la composición fotopolimerizable: (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano; (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo; (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable. Se pueden llevar a cabo una o más de diversas etapas 840 de posprocesamiento opcionales. Típicamente, el componente fotopolimerizable no polimerizado restante se puede curar. En ciertas realizaciones, el artículo comprende un artículo de ortodoncia. Además, haciendo referencia a la figura 9, un método para fabricar un artículo comprende recibir 910, mediante un dispositivo de fabricación que tiene uno o más procesadores, un objeto digital que comprende datos que especifican una pluralidad de capas de un artículo; y generar 920, con el dispositivo de fabricación mediante un procedimiento de fabricación aditiva, el artículo a partir del objeto digital. De nuevo, el artículo puede someterse a una o más etapas de posprocesamiento 930.

25 Ejemplos

30 Los objetos y las ventajas de esta descripción se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero los materiales particulares y las cantidades de los mismos citados en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no deben interpretarse como una limitación indebida de esta descripción.

Ensayo de composiciones ilustrativas

35 Los materiales utilizados en los siguientes ejemplos se resumen en la tabla 1.

35 Tabla 1: Resumen de los materiales.

Material	Descripción	Fuente	Peso molecular (Mn)	Funcionalidad/PM lineal entre 2 grupos reactivos (si es diferente del PM)
Componentes de uretano con alto contenido de manganeso:				
Exothane 108	Oligómero de (met)acrilato de uretano	Esstech Inc, (Essington, PA)	1000-1500*	2
Exothane 10	Oligómero de (met)acrilato de uretano	Esstech Inc, (Essington, PA)	>1000**	2
CN9007	Oligómero de (met)acrilato de uretano	Sartomer (Exton, PA)	-	2
Componentes de uretano con bajo contenido de manganeso:				
DESMA	(Met)acrilato de uretano	3M Company (St. Paul, MN)	1233***	2 / 822
UDMA	Dimetacrilato de uretano	Esstech Inc, (Essington, PA)	470,5***	2
Aditivos:				
BHT	2,6-Di-terc-butil-4-metil-fenol	Fluka Analytical (St. Louis, MO)	-	-
TINOPAL OB	2,5-Tiofenodiilbis(5-terc-butil-1,3-benzoxazol) (abrilantador óptico)	BASF, Wyandotte, MI	-	-
IRGAGU RE TPO	Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (fotoiniciador)	BASF (Wyandotte, MI)	-	-

Material	Descripción	Fuente	Peso molecular (Mn)	Funcionalidad/PM lineal entre 2 grupos reactivos (si es diferente del PM)
Diluyentes reactivos:				
TEGDMA	Dimetacrilato trietilenglicol	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)	286,3***	2
D-Zetacrilato	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; metacrilato polimerizable	3M Company (St. Paul, MN)	367,5***	2
BisEMA6	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (6)	Sartomer (Exton, PA)	395,5***	2
DDDMA	Dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol	Sartomer (Exton, PA)	338,5***	2
HDDMA	Dimetacrilato de 1,6-hexanodiol	Sartomer (Exton, PA)	254,3***	2

A menos que se indique de cualquier otro modo, todos los ejemplos impresos se imprimieron en un dispositivo Asiga PicoPlus39, una impresora en 3D de polimerización en cuba disponible de Asiga USA, Anaheim Hills, CA.

*medido mediante espectrometría de masas por ionización por deposición láser asistida por matriz (MALDI)

**estimado a partir de la estructura deducida de la resonancia magnética nuclear (RMN)

***tal y como está etiquetado

Preparación de resinas formuladas

Se prepararon resinas según las formulaciones indicadas en la tabla 2 a continuación, mezclando con rodillo los componentes durante una noche para garantizar un mezclado completo.

Tabla 2: Formulaciones de resina (% en peso)

Ejemplos	Exothane 108	Exothane 10	CN9007	UDMA	DESMA	Diluyente reactivo	Cantidad de diluyente reactivo	IRGACURE TPO	TINOPALOB	BHT
CE-1	33,3	-	-	-	33,3	TEGDMA	33,3	1	0,1	0,1
CE-2	46,15	-	-	-	7,69	TEGDMA	46,15	1	0,1	0,1
CE-3	-	-	-	80	-	TEGDMA	20	0,5	0,05	0,05
CE-4	74,07	-	-	-	22,22	TEGDMA	3,7	0,5	0,05	0,05
E-1	80	-	-	-	-	TEGDMA	20	1	0,1	0,1
E-2	70	-	-	-	-	TEGDMA	30	1	0,1	0,1
E-3	70	-	-	-	5	TEGDMA	25	0,5	0,05	0,05
E-4	60	-	-	-	5	D-Zetacrilato	35	1	0,1	0,1
E-5	65,1	-	-	-	5,8	BisEMA6	29,1	0,5	0,025	0,025
E-6		-	70	-	5	TEGDMA	25	0,5	0,025	0,025
E-7	35	35	-	-	5	TEGDMA	25	0,5	0,025	0,025
E-8	75	-	-	-	12,5	TEGDMA	12,5	1	0,1	0,1

Viscosidad de las resinas

Se midieron las viscosidades absolutas (por ejemplo, dinámicas) de las resinas de ejemplo usando un reómetro de cojinete magnético AR-G2 de TA Instruments usando un sistema de medición de conos y placas de 40 mm a 40 °C a una velocidad de cizallamiento de 0,1 1/s. Se midieron dos repeticiones y se notificó el valor promedio como la viscosidad, en Pa·s, en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3: Viscosidades de las resinas del ejemplo en Pa s.

	ID de muestra	Viscosidad (Pa·s)
5	CE-1	0,69
	CE-2	0,14
	CE-3	-
10	CE-4	16,35
	E-1	3,36
	E-2	0,91
	E-3	1,85
15	E-4	5,96
	E-5	7,8
	E-6	0,09
20	E-7	1,57
	E-8	6,28

Propiedades físicas de polímeros a partir de formulaciones de resina fundida

Se mezcló la formulación del ejemplo 1 (E-1) mostrada en la tabla 1 en un tarro de vidrio. La mezcla E-1 se colocó en 25 un mezclador rodante para obtener una mezcla homogénea. Se desgasificó la mezcla y se mezcló a alta velocidad en una mezcladora planetaria THINKY (Thinky Corporation, Tokio, Japón), a 2000 rpm durante 90 segundos a vacío. Luego se vertió la mezcla en un molde de silicona en forma de hueso de perro (molde tipo V, ASTM D638-10). Se colocó el molde lleno entre dos placas de vidrio y se curó en una cámara UV de amplio espectro (Dymax Light Curing Systems Model 2000 Flood) durante 5 minutos. Se desmoldeó la muestra y se curó durante otros 5 minutos en la 30 cámara, según la norma ASTM D638-10. Se sometieron estos huesos de perro a ensayo en un dispositivo Insight MTS con una célula de carga de 5 kN a una velocidad de 5 mm/minuto. Se sometieron cinco muestras repetidas a ensayo y se notifican el promedio y la desviación estándar. La resistencia a la tracción, el módulo de tracción y el alargamiento a la rotura de las muestras se determinaron según la norma ASTM D638-10 y se muestran en la tabla 4 a continuación.

35 Los ejemplos posteriores, E-2-E-8 y CE-1-CE-4, se fabricaron mediante el mismo método (las formulaciones para estos ejemplos se resumen en la tabla 2 anterior) y se sometieron a ensayo. Los resultados de ensayo de las muestras moldeadas se resumen en la tabla 4 a continuación.

40 Tabla 4. Resistencia a la tracción (MPa), módulo de tracción (MPa) y alargamiento a la rotura (%) de formulaciones fundidas.

	ID de muestra	Resistencia a la tracción (desv. est.)	Módulo de tracción (desv. est.)	Elongación a la rotura (desv. est.)
45	CE-1	43,7 (0,6)	1423 (326,5)	21,1 (5,5)
	CE-2	40,3 (2,1)	2293,7 (813,5)	19,7 (2,8)
	CE-3	84,3 (3,1)	3935,3 (1531,4)	5,1 (1,0)
50	CE-4	28,7 (0,6)	387,3 (56,1)	54,6 (7)
	E-1	26,9 (3,6)	535,9 (58,1)	42,0 (7,7)
	E-2	32,7 (2,5)	762,3 (96,5)	34,4 (4,6)
55	E-3	31 (1,7)	729,7 (201,1)	39,5 (4,6)
	E-4	33 (2)	1411,7 (566,0)	27,2 (3,2)
	E-5	29 (4,6)	651 (170,7)	40,2 (6,7)
60	E-6	35,7 (2,9)	697,7 (158)	33,8 (2,4)
	E-7	40,2 (2,2)	1367,2 (437,8)	29,8 (1,9)
	E-8	28,3 (3,1)	533,7 (197)	45,2 (4,8)

65 Fabricación aditiva de resinas formuladas

Las formulaciones de las resinas E-3 y E-7 se fotopolimerizaron en la impresora Asiga Pico 2 con una fuente de luz LED de 385 nm y ~23 mW/cm² de potencia. Se fabricaron barras de ensayo de tracción de tipo V según la norma ASTM D638-10. Se calentó el baño de resina de la impresora hasta 35-40 °C antes de la fotopolimerización para reducir la viscosidad y poder fabricar las barras de ensayo de tracción. Se utilizaron los siguientes ajustes: Grosor de corte = 50 µm, capas quemadas = 3, velocidad de separación = 10 mm/s, deslizamientos por capa = 1, tiempo de exposición quemado = 15,0 s, tiempo de exposición normal = 3,1 s. Después se limpian las barras de ensayo en isopropanol para eliminar la resina que no había reaccionado. A continuación, se sometieron las barras de ensayo a poscurado bajo lámparas de fusión durante 90 minutos por cada lado. Se sometieron los huesos de perro poscurados a ensayo en un dispositivo Insight MTS con una célula de carga de 5 kN a una velocidad de 5 mm/minuto. Se sometieron cinco muestras repetidas a ensayo y se notifican el promedio y la desviación estándar. La resistencia a la tracción de las muestras se determinó según la norma ASTM D638-10 y se muestra en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5. Resistencia a la tracción (MPa), módulo de tracción (MPa) y alargamiento a la rotura (%) de formulaciones impresas en 3D

ID de muestra	Resistencia a la tracción (desv. est.)	Módulo de tracción (desv. est.)	Elongación a la rotura (desv. est.)
E-3	26,8 (3,3)	586,9 (47,1)	39,5 (7,9)
E-7	29,4 (0,7)	946,3 (30,8)	30,6 (2,4)

Fabricación aditiva de un artículo de alineador a partir de la resina formulada

La formulación de E-3 se fotopolimerizó en la impresora Asiga Pico 2 HD con una fuente de luz LED de 385 nm y ~16 mW/cm² de potencia. Se cargó un archivo STL del alineador en el software y se generaron estructuras de soporte. Se calentó el baño de resina de la impresora hasta 35-40 °C antes de la fotopolimerización para reducir la viscosidad y poder fabricar el artículo. Se utilizaron los siguientes ajustes: Grosor de corte = 50 µm, capas quemadas = 3, velocidad de separación = 10 mm/s, deslizamientos por capa = 1, tiempo de exposición quemado = 15,0 s, tiempo de exposición normal = 3,1 s. Después se limpian los alineadores fotopolimerizados en isopropanol para eliminar la resina sin reaccionar y después se sometieron a poscurado en lámparas de fusión durante 90 minutos por cada lado. Los alineadores fotopolimerizados se ajustan a los modelos y muestran la precisión de la pieza de fabricación aditiva. Los alineadores también tienen una resistencia y flexibilidad aceptables.

Las realizaciones descritas anteriormente son ilustrativas de la presente invención y también son posibles otras construcciones. Por consiguiente, la presente invención no debe considerarse limitada a las realizaciones descritas en detalle anteriormente y mostradas en los dibujos adjuntos, sino solo a las siguientes reivindicaciones junto con sus equivalentes.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición fotopolimerizable para un artículo de ortodoncia que comprende:
 - (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano;
 - (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato;
 - (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y
 - (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, en donde la composición fotopolimerizable tiene una viscosidad a una temperatura de 40 grados Celsius de 10 Pa·s o menos, tal como se determina usando un réómetro de cojinete magnético que usa un sistema de medición de conos y placas de 40 mm a una velocidad de cizallamiento de 0,1 1/s, en donde la composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales, y en donde un producto de reacción de la composición fotopolimerizable presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando una muestra de ensayo de tipo V; y
 - en donde el al menos un uretano comprende un componente de uretano de alto Mn y un componente de uretano de bajo Mn, en donde la razón del componente de uretano de alto Mn con respecto al componente de uretano de bajo Mn oscila entre 95:5 del componente de uretano de alto Mn con respecto al componente de uretano de bajo Mn y 80:20 del componente de uretano de alto Mn con respecto al componente de uretano de bajo Mn, en donde el componente de uretano de alto Mn tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 gramos por mol (g/mol) o más, con la condición de que todas las ramificaciones de la cadena principal del compuesto, si están presentes, tienen un Mn de no más de 200 g/mol, y en donde el componente de uretano de bajo Mn tiene 1) un peso molecular promedio en número de 100 g/mol o más y hasta, pero sin incluir, 1000 g/mol, o 2) un peso molecular promedio en número de 100 g/mol o más y 2000 g/mol o menos, con la condición de que el peso molecular promedio en número de una cualquiera o más porciones lineales entre dos grupos reactivos y/o ramificaciones es de hasta, pero sin incluir, 1000 g/mol, en donde el peso molecular promedio en número es tal como se mide mediante espectrometría de masas por ionización por deposición láser asistida por matriz.
2. La composición fotopolimerizable de la reivindicación 1, en donde el al menos un oligómero de uretano comprende un (met)acrilato de uretano, una uretano-acrilamida o combinaciones de los mismos, y en donde el al menos un componente de uretano comprende un grupo de unión seleccionado de alquilo, polialquílico, poli(óxido de alquileno), arilo, policarbonato, poliéster, poliamida y combinaciones de los mismos.
3. La composición fotopolimerizable de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el al menos un diluyente reactivo comprende un peso molecular de 200 gramos por mol a 400 gramos por mol, inclusive.
4. La composición fotopolimerizable de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un diluyente reactivo comprende uno o más de dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol o dimetacrilato de 1,6-hexanodiol.
5. Un artículo de ortodoncia que comprende un producto de reacción de una composición fotopolimerizable, comprendiendo la composición fotopolimerizable:
 - (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano;
 - (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato;
 - (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y
 - (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, en donde la composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales, y en donde el artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando una muestra de ensayo de tipo V.
6. El artículo de ortodoncia de la reivindicación 5, en donde el artículo comprende un artículo de ortodoncia.
7. El artículo de ortodoncia de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, que comprende uno o más canales, uno o más cortes, una o más perforaciones o combinaciones de los mismos.

8. El artículo de ortodoncia de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que comprende un alargamiento a la rotura del 30 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando una muestra de ensayo de tipo V.
- 5 9. El artículo de ortodoncia de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, que comprende una resistencia a la tracción de 20 megapascales (MPa) o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10.
10. El artículo de ortodoncia de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, que comprende un módulo de 200 MPa o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10.
- 10 11. Un método para fabricar un artículo de ortodoncia, comprendiendo el método:
- 15 (i) proporcionar una composición fotopolimerizable que comprende: (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano; (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato; (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, en donde la composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales;
- 20 (ii) curar selectivamente la composición fotopolimerizable para formar un artículo; y
- 25 (iii) curar opcionalmente el componente de uretano no polimerizado y/o el diluyente reactivo que queda después de la etapa (ii), en donde el artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando una muestra de ensayo de tipo V.
12. El método de la reivindicación 11, que comprende además (iv) repetir las etapas (i) y (ii) para formar múltiples capas y crear el artículo que comprende una estructura tridimensional antes de la etapa (iii).
- 30 13. Un método que comprende:
- 35 recuperar, a partir de un medio legible por máquina no transitorio, datos que representan un modelo en 3D de un artículo de ortodoncia, comprendiendo el artículo: un producto de reacción de una composición fotopolimerizable, comprendiendo la composición fotopolimerizable: (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano; (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato; (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, en donde la composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales;
- 40 ejecutar, mediante uno o más procesadores, una aplicación de impresión en 3D que interacciona con un dispositivo de fabricación usando los datos; y
- 45 generar, mediante el dispositivo de fabricación, un objeto físico del artículo, en donde el artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando una muestra de ensayo de tipo V.
14. Un método que comprende:
- 50 recibir, mediante un dispositivo de fabricación que tiene uno o más procesadores, un objeto digital que comprende datos que especifican una pluralidad de capas de un artículo de ortodoncia, comprendiendo el artículo: un producto de reacción de una composición fotopolimerizable, comprendiendo la composición fotopolimerizable: (a) del 50 al 90 % en peso, inclusive, de al menos un componente de uretano; (b) del 5 al 50 % en peso, inclusive, de al menos un diluyente reactivo, en donde el al menos un diluyente reactivo tiene un peso molecular de 400 gramos por mol o menos, está libre de cualquier grupo funcional de uretano y comprende un metacrilato; (c) del 0,1 al 5 % en peso, inclusive, de un fotoiniciador; y (d) un inhibidor opcional en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, inclusive, si está presente; basándose en el peso total de la composición fotopolimerizable, en donde la composición fotopolimerizable está libre de componentes monofuncionales; y
- 55 generar, con el dispositivo de fabricación mediante un procedimiento de fabricación aditiva, el artículo basándose en el objeto digital, en donde el artículo presenta un alargamiento a la rotura del 25 % o más, tal como se determina según la norma ASTM D638-10 utilizando una muestra de ensayo de tipo V.
- 60
- 65

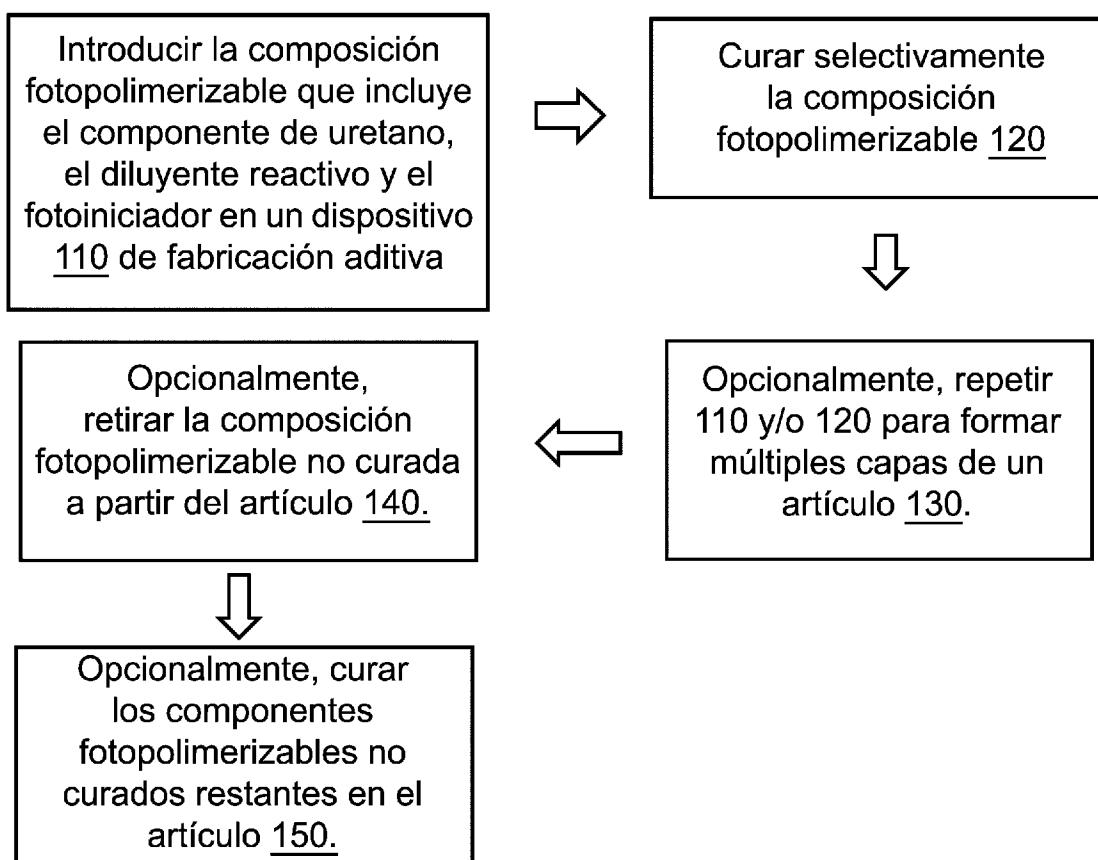


Figura 1

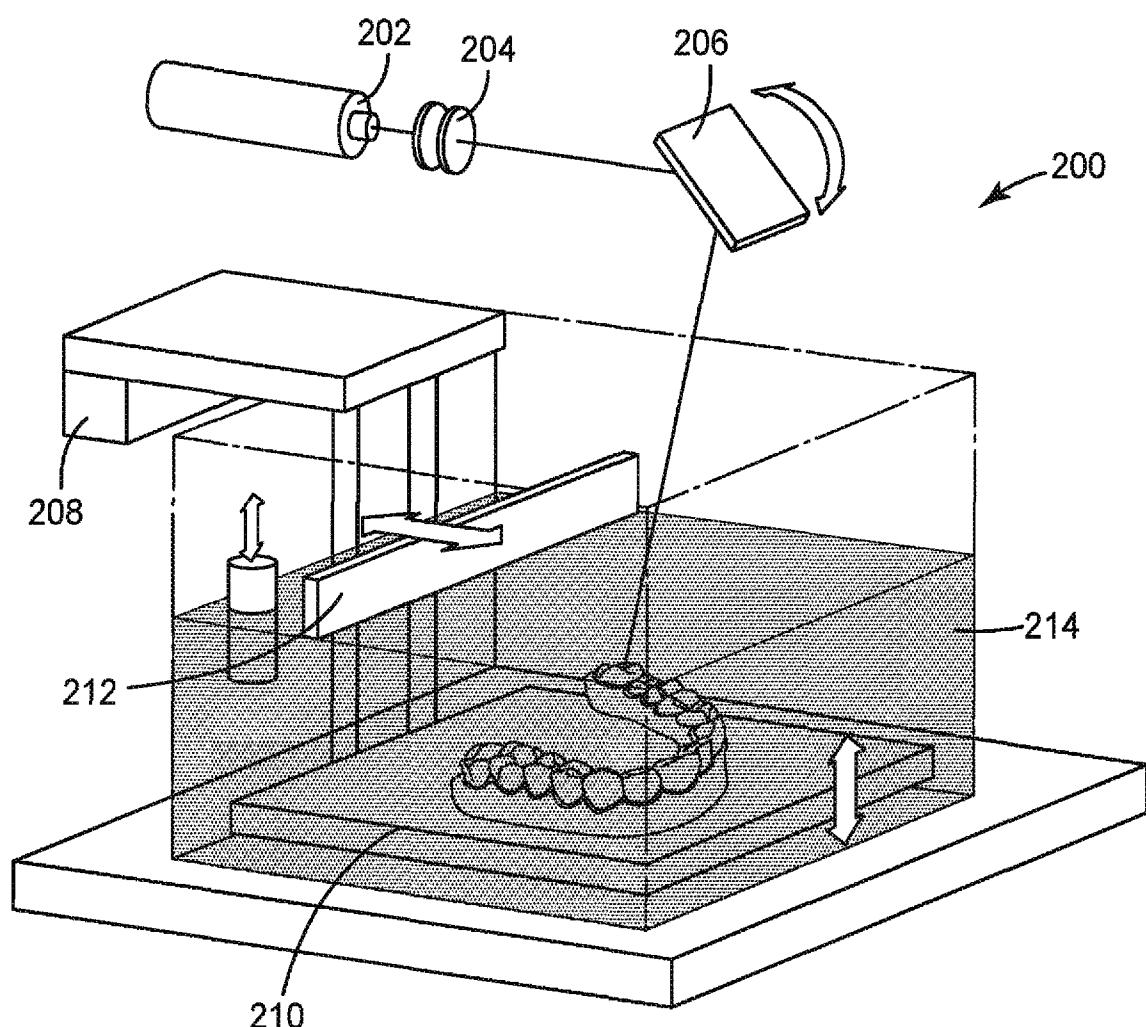


Figura 2

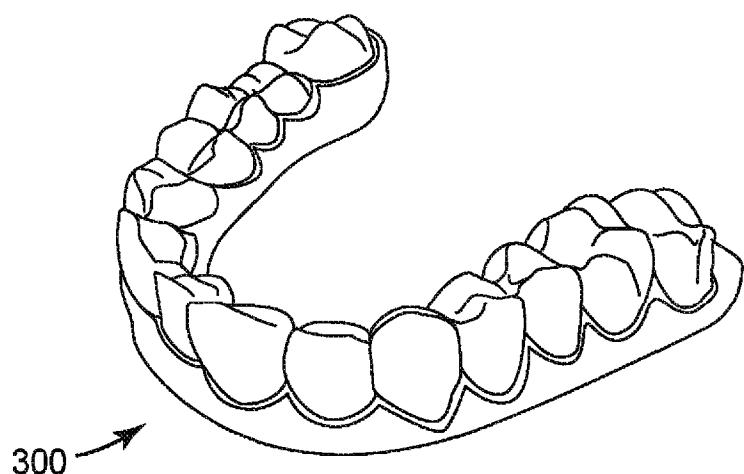


Figura 3

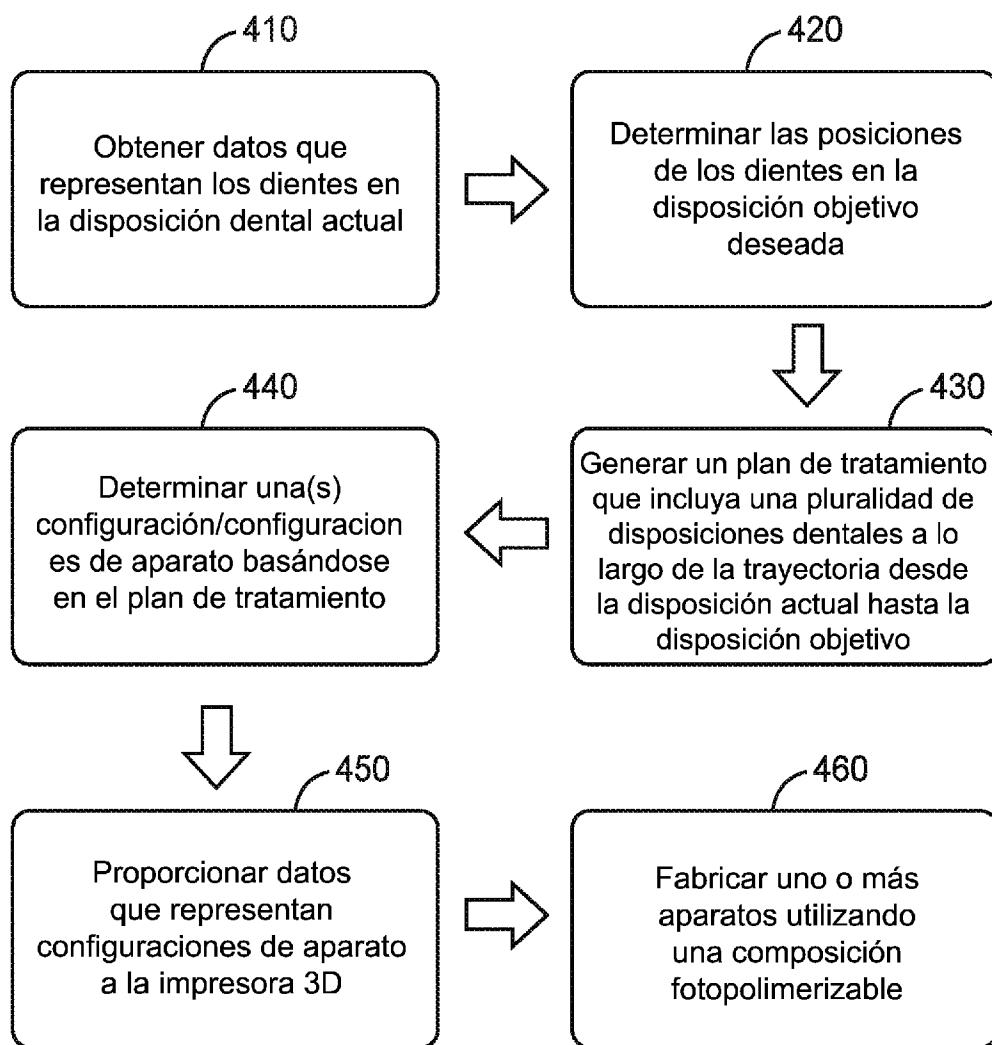


Figura 4

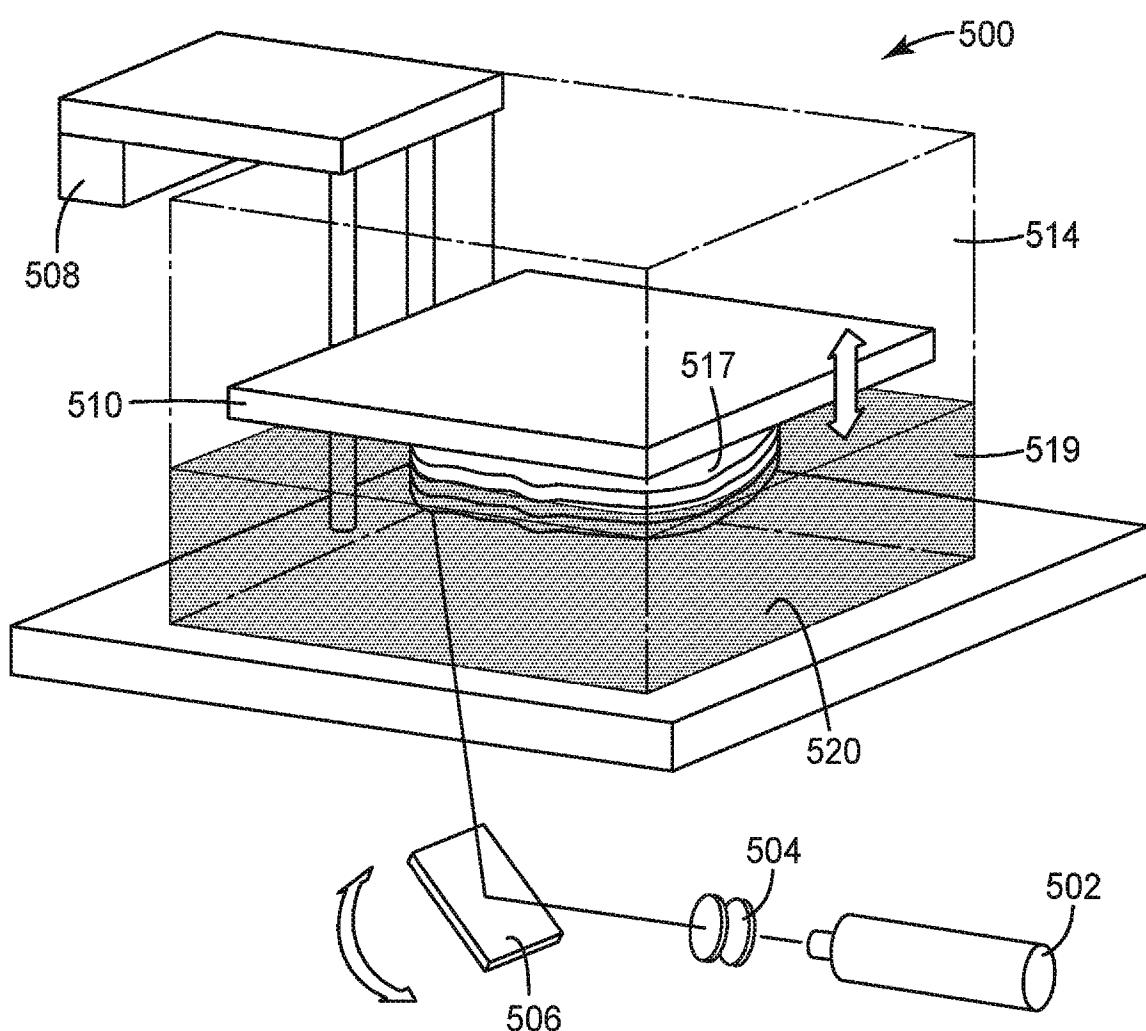


Figura 5

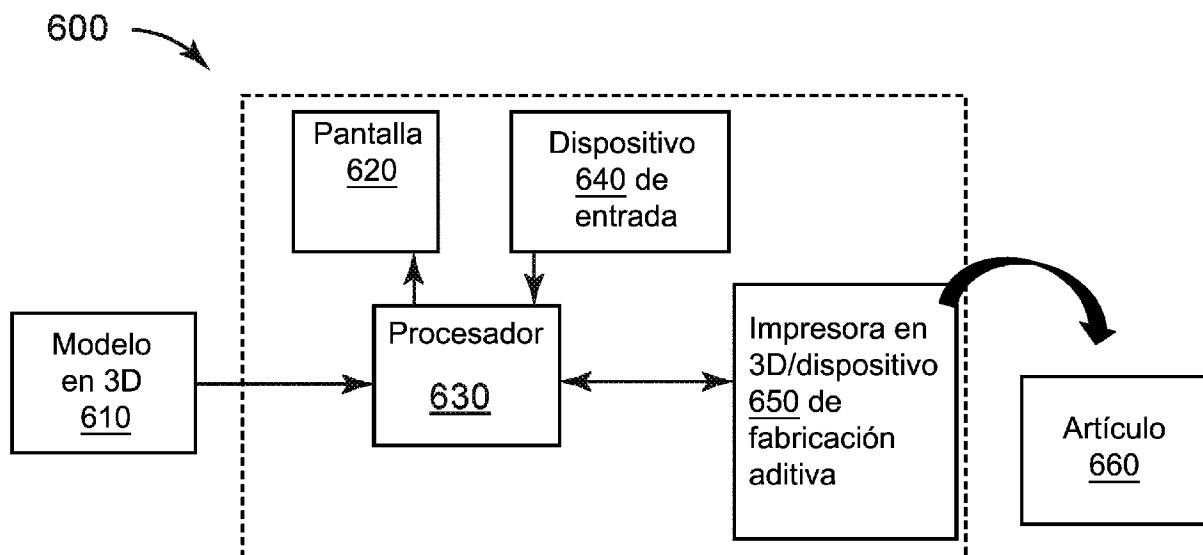


Figura 6

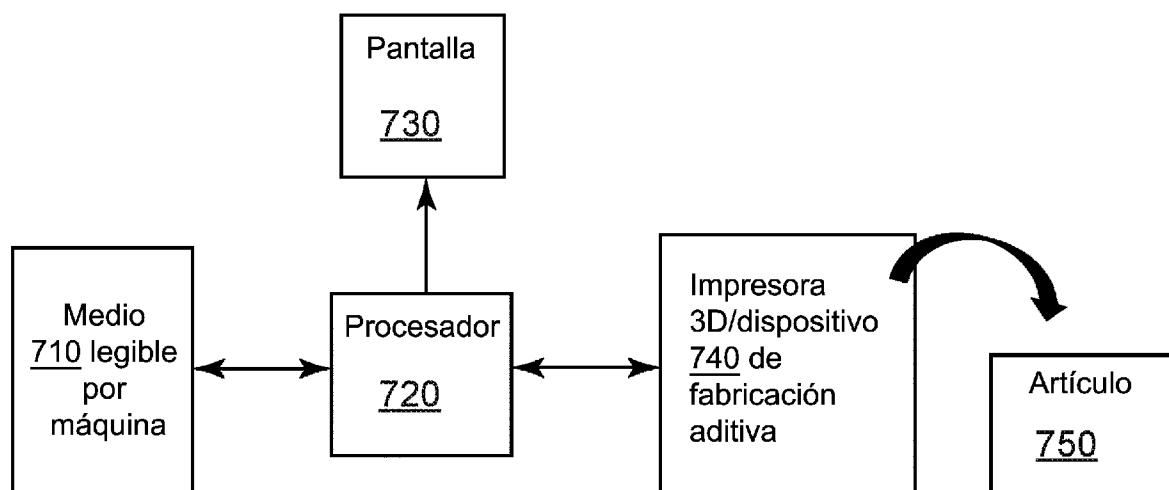


Figura 7

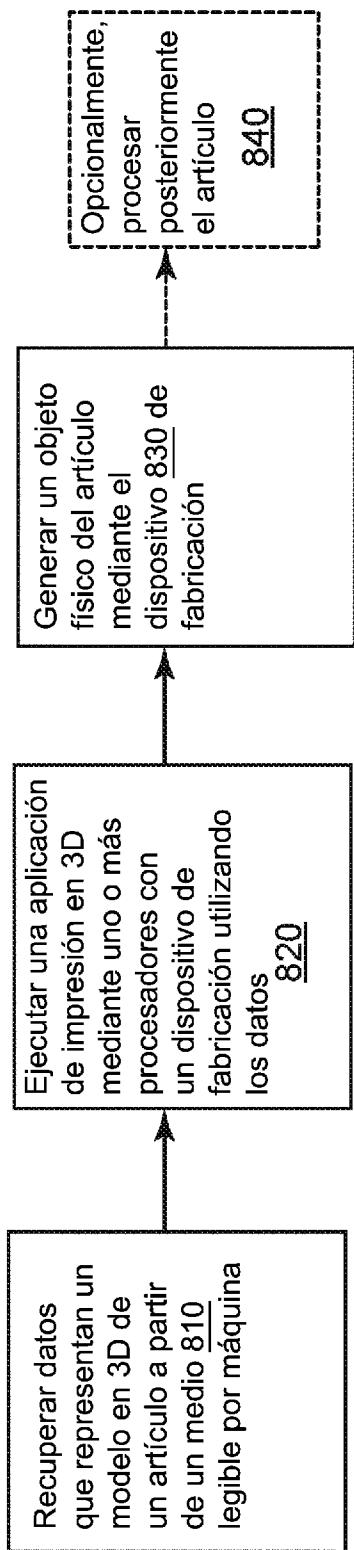


Figura 8

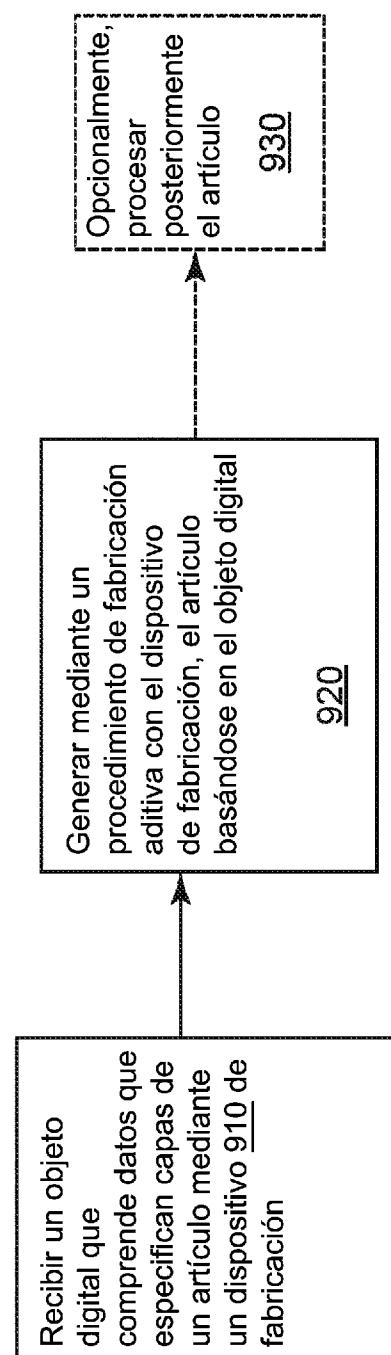


Figura 9

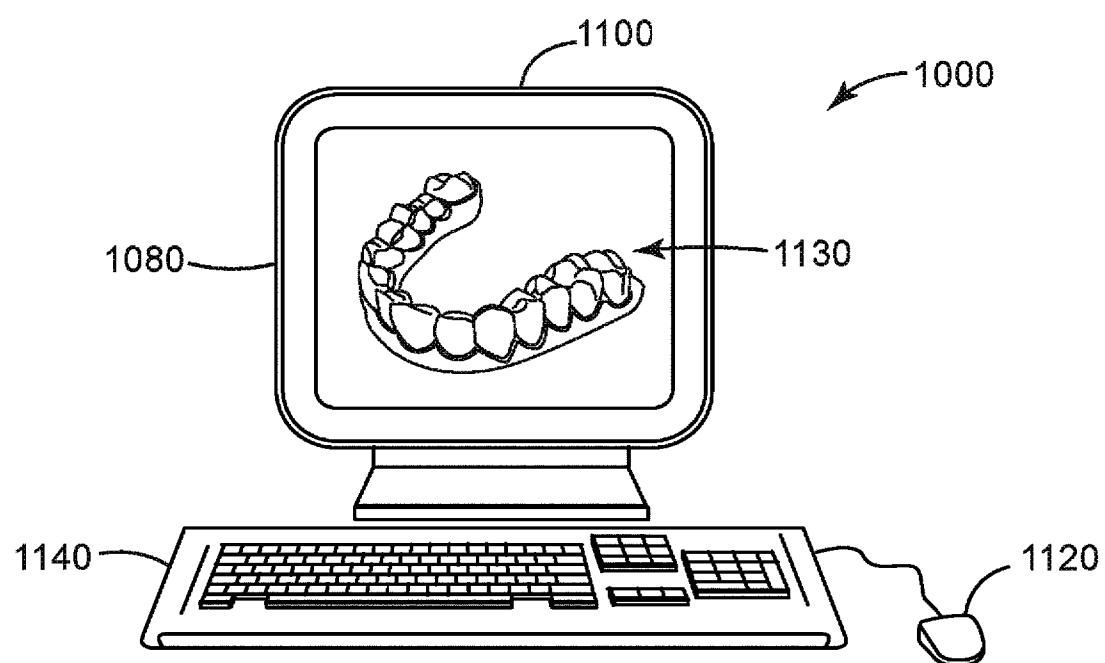


Figura 10