



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

A61K 6/083 (2018.08); A61C 13/0013 (2018.08); A61C 13/0019 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2015122752, 14.11.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
14.11.2013Дата регистрации:  
27.02.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
14.11.2012 US 61/726,317(43) Дата публикации заявки: 10.01.2017 Бюл. №  
1

(45) Опубликовано: 27.02.2019 Бюл. № 6

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 15.06.2015(86) Заявка РСТ:  
US 2013/070099 (14.11.2013)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2014/078537 (22.05.2014)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО  
"Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

САН Бенджамин Йемин (US),  
КЕННЕДИ Кристофер Р. (US),  
СУНДАР Веерарагхаван (US),  
ЛИЧКУС Эндрю М. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДЕНТСПЛИ ИНТЕРНЭШНЛ ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: DE 19617876 A1, 06.11.1997. US  
2002/0127345 A1, 12.09.2002. US 6322728 B1,  
27.11.2001. US 6921500 B1, 26.07.2005. WO  
2009/032228 A2, 12.03.2009. EP 0630640 A1,  
28.12.1994. WO 2006/053154 A1, 18.05.2006.(54) ТРЕХМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ПОДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к пригодной для печатания и способной к полимеризации смоле для изготовления зубного протеза и способу изготовления зубного протеза с ее использованием. Пригодная для печатания смола для изготовления зубного протеза включает композицию, которая содержит от 1 до 9 мас.% олигомера на основе продукта взаимодействия гидроксиэтилметакрилата и промежуточного продукта с концевыми изоцианатными группами,

полученного из триметил-1,6-диизоцианатогексана и пропоксилата бисфенола-А в присутствии дилаурата дибутилолова, от 40 до 48 мас.% метилметакрилата (ММА); от 2 до 10 мас.% полиметилметакрилата (РММА); от 5 до 10 мас.% различных моно- и полифункциональных (мет)акрилатов; от 40 до 45 мас.% по меньшей мере одного неорганического наполнителя или композитного наполнителя; от 2 до 10 мас.%

модификатора ударной прочности со структурой сердцевина/оболочка, имеющего сердцевину, содержащую компонент каучука на силикон-акриловой основе или компонент каучука на основе бутадиена, и оболочку, которая содержит по меньшей мере один термопласт, выбранный из группы, состоящей из поликарбоната, полистирола, полипропилена, полиэтилентерефталата, поливинилхлорида, полиамида, полибутилентерефталата, акрилонитрил-бутадиен-стирольной смолы, полиметилметакрилата и любых их комбинаций; от 1 до 9 мас.% пигментов и от 0,01 до 9 мас.% фотоинициаторов, в расчёте на 100 мас.% композиции. Способы получения зубного протеза включают загрузку вышеуказанной способной к

полимеризации смолы в виде жидкости в ванну для смолы 3D принтера, где 3D принтер представляет собой 3D принтер стереолитографии или 3D принтер цифрового светопроцессора (DLP). В случае применения метода DLP 3D-объекты создаются путем проецирования последовательных плоскостей пространственных элементов изображения в указанную жидкую или нагретую смолу с образованием первого слоя вещества, который полимеризуется в твердое вещество. Последовательные слои указанного вещества добавляют подобным образом до тех пор, пока не образуется образец с заранее заданной формой. Полученный трехмерный объект демонстрирует хорошую стабильность размеров. 8 н. и 10 з.п. ф-лы, 46 пр.

R U 2 6 8 0 8 0 2 C 2

R U 2 6 8 0 8 0 2 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*A61K 6/083* (2006.01)  
*A61C 13/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*A61K 6/083 (2018.08); A61C 13/0013 (2018.08); A61C 13/0019 (2018.08)*(21)(22) Application: **2015122752, 14.11.2013**(24) Effective date for property rights:  
**14.11.2013**Registration date:  
**27.02.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**14.11.2012 US 61/726,317**(43) Application published: **10.01.2017 Bull. № 1**(45) Date of publication: **27.02.2019 Bull. № 6**(85) Commencement of national phase: **15.06.2015**(86) PCT application:  
**US 2013/070099 (14.11.2013)**(87) PCT publication:  
**WO 2014/078537 (22.05.2014)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO  
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**SAN Bendzhamin Jemin (US),  
KENNEDI Kristofer R. (US),  
SUNDAR Veeraraghavan (US),  
LICHKUS Endryu M. (US)**

(73) Proprietor(s):

**DENTSPLI INTERNESHNL INK. (US)**(54) **THREE-DIMENSIONAL FABRICATING MATERIAL SYSTEMS FOR PRODUCING DENTAL PRODUCTS**

(57) Abstract:

FIELD: medicine.

SUBSTANCE: group of inventions relates to a printable and polymerisable resin for producing a dental prosthesis and a method for producing a dental prosthesis using same. Printable resin for producing a dental prosthesis includes a composition that contains from 1 to 9 wt. % oligomer based on the product of reacting hydroxyethyl methacrylate and an intermediate product with terminal isocyanate groups, obtained from trimethyl-1,6-diisocyanatohexane and bisphenol-A propoxylate in the presence of dibutyl tin dilaurate, from 40 to 48 wt. % methyl methacrylate (MMA); from 2 to 10 wt. % polymethyl methacrylate (PMMA); from 5 to 10 wt. % of various mono- and polyfunctional

(meth)acrylates; from 40 to 45 wt. % of at least one inorganic filler or composite filler; from 2 to 10 wt. % of an impact modifier with a core / cladding structure, having a core containing a silicone-acrylic-based rubber component or a butadiene-based rubber component, and cladding that contains at least one thermoplastic selected from the group consisting of polycarbonate, polystyrene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, polyamide, polybutylene terephthalate, acrylonitrile-butadiene-styrene resin, polymethyl methacrylate, and any combinations thereof; from 1 to 9 wt. % of pigments and from 0.01 to 9 wt. % of photoinitiators, per 100 wt. % of the composition. Methods for making a dental prosthesis

include loading said polymerisable resin in liquid form into a resin bath of a 3D printer, where the 3D printer is a 3D stereolithography printer or a 3D digital light processor (DLP) printer. In the case of using a DLP method, 3D objects are created by projecting successive planes of spatial image elements into a specified liquid or heated resin to form a first layer of substance that

polymerises into a solid. Successive layers of the substance are added in a similar way until a sample with a predetermined shape is formed.

EFFECT: resulting three-dimensional object demonstrates good dimensional stability.

18 cl, 46 ex

R U 2 6 8 0 8 0 2 C 2

R U 2 6 8 0 8 0 2 C 2

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Данная патентная заявка испрашивает приоритет предварительной заявки на патент США с серийным номером 61/726317, поданной 14 ноября 2012, которая для всех целей включена в данное описание посредством ссылки.

5 **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение в основном относится к системам быстрого макетирования для изготовления стоматологических изделий, таких как, например, искусственные зубы, зубные протезы, зубные шины, фасетки, вкладки, накладки, основы для коронок, основания протезов, коронки и мосты, слепки, ортодонтические аппараты и т.п. В частности, облучение светом, например, с помощью стереолитографии (SLA) или с помощью DLP (цифрового светопроцессора, например, светопроцессора системы Perfactory компании EnvisionTec) используют для формирования стоматологических изделий в виде трехмерных объектов из новых фотополимеров по настоящему изобретению. SLA с помощью лазерного пучка сканирует форму каждого слоя и отверждает фоточувствительную смолу в ванне. Система Perfactory строит трехмерные объекты с помощью цифрового светопроцессора (DLP) путем проецирования последовательных плоскостей объемных элементов изображения в фотополимер, а затем вызывает отверждение жидкой смолы.

**Уровень техники**

20 В общем случае, быстрое макетирование относится к обычной технологической операции, которую используют для изготовления комплектующих, при этом комплектующую деталь изготавливают слой за слоем, используя слои отверждаемого вещества. В соответствии с данной технологией, комплектующую деталь, которую необходимо изготовить, рассматривают как серии дискретных поперечных сечений изделия, которые, после того как их объединяют друг с другом, образуют трехмерную структуру. Нарращивание частей слой за слоем сильно отличается от традиционных технологий обработки, где металлические или пластиковые заготовки разрезают и высверливают до получения требуемой формы. В технологии быстрого макетирования отдельные части производятся непосредственно из объемных элементов, полученных с помощью компьютерного моделирования (CAD) или других цифровых образов. Программное обеспечение используют для нарезания цифрового изображения в виде тонких поперечных слоев. Затем деталь конструируют, помещая слои пластического материала или другого отверждаемого вещества поверх друг друга. Существует множество различных методик, которые могут быть использованы для объединения слоев конструкционного материала. Для полного отверждения слоев вещества может потребоваться стадия отверждения.

Технология струйной печати является способом быстрого макетирования, который может быть использован для изготовления трехмерного объекта. В одном хорошо известном способе струйной печати, который был разработан в Массачусетском технологическом институте, как описано в патенте США № 5204055, выданном на имя Sachs et al., печатающие головки используются для нанесения связующего вещества на заранее сформированный слой частиц порошка. Порошкообразный слой соответствует наложенным друг на друга с помощью цифровых технологий частям объекта, которые подлежит изготовить. Связующее вещество способствует соединению частиц порошка друг с другом в выбранных зонах. Это приводит к склеиванию поперечных сегментов формируемого объекта на носителе. Указанные стадии повторяют для каждого нового слоя до тех пор, пока не будет получен требуемый объект. На заключительном этапе лазерный луч сканирует объект, вызывая спекание порошкообразных слоев и слипание

их друг с другом. В другом способе струйной печати, как описано в патентах США № 5506607 и № 5740051, выданных на имя Sanders, легкоплавкое термопластичное вещество дозируют через одну струйную печатающую головку, формируя трехмерный объект. Вторая струйная печатающая головка дозирует воскообразное вещество для  
5 формирования опорной структуры для трехмерного объекта. После того как объект изготовлен, восковые опоры удаляют, и в случае необходимости производят отделочную обработку изделия.

Leyden et al. в патентах США № 6660209 и № 6270335 раскрывают способ струйной печати с использованием коммерческих печатающих головок, имеющих множество  
10 отверстий (форсунок) для выборочного выделения на подложку капелек горячего расплава вещества, способного отверждаться под действием излучения. Каждое отверстие можно оснастить пьезоэлектрическим элементом, который вызывает распространение в веществе волны давления, когда подается электрический ток. Печатающая головка движется вдоль траектории сканирования, выборочно осаждая  
15 вязкотекучее вещество на подложку. На следующей стадии для отверждения вещества используется облучение светом.

Yamane et al. в патенте США № 5059266 раскрывают способ струйной печати, при котором отверждаемую под действием света или термореактивную смолу инжестируют  
20 вдоль прохода над веществом на основе, и тем самым наносят слоистый материал на основу, изменяя при этом, по меньшей мере, одно направление инъекции вещества вдоль прохода и количество инжестируемого вещества, тем самым контролируя операцию инъекции вещества, а затем слоистый материал подвергают воздействию  
30 света, чтобы отвердить вещество, и получают изделие.

Bredt et al. в патенте США № 5902441 описывают другой способ струйной печати,  
25 который включает нанесение слоя частиц порошка, содержащий активируемый адгезив, на плоскую поверхность, которая может перемещаться вниз. Струйный принтер вводит активирующую жидкость в слой частиц по заданной схеме. Жидкость активизирует адгезив в смеси, в результате чего частицы сцепляются друг с другом, образуя  
30 практически сплошной слой. После того как сформирован первый поперечный слой изделия, подвижная поверхность может опуститься вниз. Подобным же образом последовательно наносятся другие слои смеси частиц с образованием требуемого изделия.

Oriakhi et al. в заявке на патент США № US 2005/0082710 раскрывают способ струйной печати, где смесь реактивных дисперсных частиц стеклоиномерного цемента,  
35 поперечного сшиваемых частиц поликислоты, которые содержат сополимер поливинилпирролидона и полиакриловой кислоты, и нанокompозитов помещают в форму для изготовления. Струйный принтер наносит водную фазу связующего вещества на заранее определенные части смеси частиц, образуя цементное тесто. Химическая реакция стеклоиномерного цемента приводит к затвердеванию цементного теста.

Kapserschik et al. в заявке на патент США № US 2004/0094058 раскрывают систему струйной печати с использованием кислотно-основных цементов. Слои порошка наносят  
40 на плоскую поверхность. Порошки содержат основание, такое как оксид металла или алюмосиликатное стекло, полимерную кислоту или другую кислоту. Струйный принтер дозирует водное связующее. Порошок основания взаимодействует с кислотой в присутствии воды, в результате чего образуется поперечно-сшитая ионная соль гидрогеля. Образование поперечно сшитого гидрогеля приводит к отверждению смеси.

В частности, разработаны и описаны в патентной литературе способы струйной печати для изготовления трехмерных стоматологических изделий.

Например, Moszner et al. в патенте США № 6939489 раскрывают способ изготовления трехмерных форм деталей зубов для замещения дефектов зубного ряда и для сменных частей с использованием технологии трехмерной печати. Объект изготавливают послойно, срезая микрокапли или микрожгуты, дозируемые через сопла трехмерного графопостроителя. Дозируемое вещество можно отвердить различными способами в зависимости от типа используемого вещества. Они включают охлаждение расплавленного вещества, поликонденсацию, аддитивную полимеризацию или термическое отверждение и облучение светом. В патенте США № 6939489 технологии трехмерной печати описаны как отличные от обычного быстрого макетирования (селективное лазерное спекание, 3D печать и стереолитография).

Rheinberger et al. в патенте США № 7189344 раскрывают способ получения трехмерных ортопедических репаративных частей, таких как полные или частичные зубные протезы, с использованием струйных принтеров, которые применяются в методах струйной печати, разработанных Массачусетским технологическим институтом, как описано выше. Указанный способ включает в себя послойное распыление способного полимеризоваться вещества на основание. Каждый слой вещества полимеризуется с помощью источника света перед нанесением следующего слоя. Способное полимеризоваться вещество описывается как воскообразное вещество, содержащее до 70% масс., по меньшей мере, одного способного полимеризоваться мономера и олигомера; от 0,01 до 10% масс. инициатора полимеризации; и, по меньшей мере, 20% масс. смеси, содержащей выбранный воскообразный жидкотекучий мономер и цветной пигмент.

В патентах США № 6921500 и № 6955776, выданных на имя Feenstra, раскрываются способы струйной печати для изготовления зубопротезных элементов, таких как коронки, с помощью жидкого связующего и формы для порошков. Элемент получают, нанося последовательно слои порошка и дозируя жидкое связующее вещество на указанные слои с помощью струйного принтера. Связующее вещество, преимущественно, включает наноразмерные неорганические твердые частицы, имеющие на своей поверхности способные к полимеризации и/или поликонденсации органические группы. После того, как связующее вещество нанесено на последний слой порошка, любой избыток несвязанного порошка удаляют. Затем порошкообразные слои спекают при нагревании до температуры в диапазоне от приблизительно 400 до 800°C. Спекание осуществляют таким образом, что между частицами порошка образуются лишь перемычки. Полученный спеченный зубопротезный элемент пропитывают веществом второй фазы, таким как стеклокерамика или полимер, который плавится при более низкой температуре, чем материал зубопротезного элемента, что снижает пористость зубопротезного элемента.

Bordkin et al. в патенте США № 6322728 раскрывают способ струйной печати для изготовления зубных пломбирочных материалов путем нанесения связующего вещества печатным способом на слой порошка. Способ включает формирование слоя порошкообразного керамического или композитного вещества в форме для порошка. Конструирование с целью замещения дефектов зубного ряда основано на CAD отображении. На керамический или композитный слой наносится связующее вещество. Указанное нанесение порошка/связующего вещества повторяют несколько раз, чтобы получить желаемую форму для замещения дефектов зубного ряда. После того как процесс нанесения слоев завершается, структуру отверждают, чтобы дополнительно связать частицы друг с другом.

Настоящее изобретение относится к новым системам фотополимеров для

изготовления трехмерных стоматологических компонентов с помощью проектора цифрового светопроцессора (DLP) или других способов с использованием источников света, таких как стереолитография. Хотя метод DLP или метод стереолитографии и используемые материалы приведены в данном описании в первую очередь для  
5 изготовлении оснований зубных протезов и искусственных зубов, следует понимать, что указанное сделано лишь в целях иллюстрации. Метод DLP или стереолитография и материалы могут быть использованы для изготовления любых стоматологические  
10 компонентов, таких как, например, искусственные зубы, зубные протезы, назубные шины, фасетки, вкладки, накладки, основы коронок, изделия для ортодонтии, выравниватели, основания протезов, зубные коронки и мосты и т.п. Авторы настоящего изобретения приводят общее описание данного способа и систем материалов. (Более подробное описание методов и материалов, используемых для изготовления стоматологических компонентов, приведено ниже.)

В данном способе способную полимеризоваться жидкую смолу или нагретое  
15 полимерное вещество в виде жидкости помещают в резервуар 3D-принтера, используемого в методе DLP или стереолитографии. В случае применения метода DLP 3D-объекты создаются путем проецирования последовательных плоскостей объемных элементов изображения в жидкую смолу (или нагретый полимер), который затем полимеризуется в твердое вещество. Последовательные слои способного  
20 полимеризоваться вещества добавляют подобным образом до тех пор, пока изделие не будет полностью изготовлено. Затем изделие, например протез, промывают, проводят финишную обработку и, если необходимо, окончательно отверждают. Полностью отвержденный и отполированный протез готов для использования пациентом.

#### **Сущность изобретения**

В настоящем изобретении, используется несколько систем материалов, применяемых  
25 для изготовления стоматологических компонентов. Вещества по настоящему изобретению пригодны для применения в стоматологии, они отверждаются до состояния с высокой механической прочностью и обладают превосходными физическими свойствами. Кроме того, указанные вещества демонстрируют хорошую  
30 биосовместимость, что делает их идеальными материалами для применения в стоматологии. Указанные способные к полимеризации вещества могут быть приготовлены с использованием следующих компонентов.

Пригодные для печатания и способные к полимеризации вещества

Пригодное для печатания и способное к полимеризации вещество используется для  
35 изготовления стоматологических материалов в соответствии со способами настоящего изобретения. Под термином "пригодный для печатания" в данном описании подразумевается вещество, которое является вязкотекучим (жидким) при температуре ниже температуры окружающей среды, при температуре окружающей среды и выше температуры окружающей среды.

40 Вязкотекучее вещество имеет температуру растекания в диапазоне от -30°C до 140°C. Следующие компоненты могут быть использованы для получения пригодного для печатания способного к полимеризации вещества в соответствии с настоящим изобретением.

Способные к полимеризации акриловые соединения

45 Способные к полимеризации акриловые соединения, которые могут быть использованы в композициях по настоящему изобретению, включают, однако этим не ограничиваясь, моно-, ди- или полиакрилаты и метакрилаты, такие как метилакрилат, метилметакрилат, метакриловая кислота, этилакрилат, этилметакрилат, изопропил

метакрилат, трет-бутил (мет)акрилат, циклогексил (мет)акрилат, 4-трет-бутилциклогексил (мет)акрилат, тетрагидрофурфурил (мет)акрилат, н-гексил акрилат, 2-феноксипропил (мет)акрилат, стеарилакрилат, аллил акрилат, изоборнил (мет)акрилат, стеарил (мет)акрилат, феноксипропил (мет)акрилат, этил(мет)акрилат о-фенилфенола, трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата диакрилат, продукт взаимодействия октадецилизоцианата и капролактон-2-(метакрилоилокси)этилового эфира, продукт взаимодействия октадецилизоцианата и 2-гидроксиэтилакрилата; продукт взаимодействия октадецилизоцианата и гидроксипропил (мет)акрилата; продукт взаимодействия октадецилизоцианата и 2-гидроксипропил 2-(метакрилоилокси)этилфталата; продукт взаимодействия октадецилизоцианата и 2-гидрокси-3-феноксипропил акрилата; продукт взаимодействия октадецилизоцианата и диметакрилата глицерина; продукт взаимодействия октадецилизоцианата и триакрилата пентаэритрита; продукт взаимодействия циклогексидиизоцианата и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукт взаимодействия бензилизоцианата и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; 1,14-тетрадекандиметакрилат, диакрилат диметилолтрициклодекана, диакрилат глицерина, триакрилат глицерина, диакрилат этиленгликоля, диакрилат диэтиленгликоля, диметакрилат триэтиленгликоля, ди(мет)акрилат тетраэтиленгликоля, диакрилат 1,3-пропандиола, диметакрилат 1,3-пропандиола, три(мет)акрилат триметилпропана, триметакрилат 1,2,4-бутантриола, диакрилат 1,4-циклогександиола, диметакрилат 1,4-циклогександиола, ди(мет)акрилат 1,6-гександиола, триакрилат пентаэритрита, тетраакрилат пентаэритрита, тетраметакрилат пентаэритрита, гексаакрилат сорбита, 2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-акрилоилоксипропокси)фенил]пропан (Bis-GMA); продукт взаимодействия Bis-GMA и октадецилизоцианата; продукт взаимодействия Bis-GMA и циклогексидиизоцианата; 2,2-бис[4-(акрилоилоксиэтокси)фенил]пропан; 2,2-бис[4-(метакрилоилоксиэтокси)фенил]пропан (или диметакрилат этоксилированного бисфенола А) (EBPADMA); ди(мет)акрилат уретана (UDMA), диметакрилат диуретана (DUDMA), 4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диола диакрилат; 4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диола диметакрилат; 4,19-диоксо-3,20-диокса-5,18-диазагексадекан-1,22-диола диакрилат; 4,19-диоксо-3,20-диокса-5,18-диазагексадекан-1,22-диола диметакрилат; продукт взаимодействия триметил-1,6-диизоцианатогексана и пропоксилата бисфенола А и 2-гидроксиэтил метакрилата (TBDMA); продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана и 2-гидроксиэтил метакрилата, модифицированного водой (HDIDMA); продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана и 2-гидроксиэтил акрилата, модифицированного водой (HDIDA); продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана, 1,2-декандиол, 1,10-декандиола и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана, 3-гидрокси-2,2-диметилпропил-3-гидрокси-2,2-диметилпропионата, 1,10-декандиола и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана, 1,10-декандиола и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана, 1,2-декандиола, 1,10-декандиола, 3-гидрокси-2,2-диметилпропил-3-гидрокси-2,2-диметилпропионата и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана, триметил-1,6-диизоцианатогексана, 1,10-декандиола и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана, триметил-1,6-диизоцианатогексана, 3-гидрокси-2,2-диметилпропил-3-гидрокси-2,2-диметилпропионата, 1,10-декандиола и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана, 2,5-диметил-2,5-гександиола и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукт взаимодействия 1,6-

диизоцианатогексана, 4,4'-изопропилидендициклогексанола и 2-гидроксиэтил (мет) акрилата; продукт взаимодействия 1,6-диизоцианатогексана, 1,2-декандиола, 1,10-декандиола, 3-гидрокси-2,2-диметилпропил-3-гидрокси-2,2-диметил пропионата и 2-гидроксиэтил (мет)акрилата; продукты взаимодействия 2-изоцианатоэтил метакрилата и диолов; диметакрилат полиуретана (PUDMA); тетраакрилат алкоксилированного пентаэритрита; поликарбоната диметакрилат (PCDMA); бис-акрилаты и бис-метакрилаты полиэтиленгликолей; модифицированные (мет)акрилатом кремний-органические соединений; светоотверждаемые эпоксины; эпоксиметакрилат (или акрилат), производные метакрилата (или акрилата) или их комбинации; различные эпоксины в сочетании с различными диолами [такие как 1,3-бис(3-глицидил-оксипропил) тетраметилдизоксан, бисфенола А пропоксилат-диглицидиловый эфир, бис(3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил)адипат, 1,10-декандиол, 1,6-гександиол, разветвленный диол, ароматический диол, бисфенол А, пропоксилированный бисфенол А и т.п. Эпоксидные соединения полимеризуются по типу полимеризации с раскрытием цикла, дают меньшую усадку благодаря увеличению исключенного свободного объема, связанного с раскрытием цикла, в дополнение к расширению объема вследствие фазового превращения]; и полученные совместной полимеризацией смеси акрилатных мономеров и акрилатных олигомеров, и т.п.

Способное к полимеризации акриловое соединение может присутствовать в количестве, составляющем, по меньшей мере, приблизительно 10% масс. и, предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 35% масс. от общей массы способной к полимеризации композиции. Кроме того, способное к полимеризации акриловое соединение может присутствовать в количестве меньше чем приблизительно 99,9% масс. и, предпочтительно, меньше чем приблизительно 95% масс. от общей массы способной к полимеризации композиции. Например, способное к полимеризации акриловое соединение может присутствовать в количестве от приблизительно 10% до приблизительно 99,9% масс. и, предпочтительно, присутствует в количестве от приблизительно 35 до приблизительно 95% масс. от общего количества способной к полимеризации композиции.

Системы полимеризации

Пригодные для печатания и способные к полимеризации стоматологические материалы и композиции по настоящему изобретению могут включать в себя одну или несколько иницирующих систем, чтобы заставить их твердеть быстро. Способные к полимеризации под действием света стоматологические композиции или композиты, предпочтительно, включают светочувствительное вещество, например камфорхинон, 2,4,6 триметилбензоилдифенилфосфиноксид или метилбензоин, которое вызывает полимеризацию при воздействии света с активирующей длиной волны; и/или восстановитель, например, третичный амин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения фотоактивное вещество, такое как, например, бензофенон, бензоин и их производные, или альфа-дикетоны и их производные, добавляют к композиции для того, чтобы сделать ее светоотверждаемой. Предпочтительным инициатором фотополимеризации является камфорхинон (CQ). Также может быть использован катионный инициатор полимеризации, гексафторантимонат 4-октилокси-фенил-фенилиодония (OPPI), который иницирует полимеризацию с раскрытием кольца, а также увеличивает объем вследствие изменения фазы, что позволяет уменьшить усадку при полимеризации.

Фотополимеризация может быть инициирована облучением композиции синим светом и видимым светом, предпочтительно, имеющим длину волны в диапазоне от

приблизительно 400 до приблизительно 500 нм. Для облучения композиции может быть использован стандартный стоматологический блок для отверждения синим светом. Производные соединения камфорхинона (CQ) обладают максимальной способностью поглощать свет в диапазоне от приблизительно 400 до приблизительно 500 нм и генерируют необходимые для полимеризации свободные радикалы, когда их облучают светом, имеющим длину волны в указанном диапазоне. Могут быть также использованы фотоинициаторы, выбранные из класса ацилфосфиноксидов. Указанные соединения включают, например, производные моноацилфосфиноксида, производные бисацилфосфиноксида и производные триацилфосфиноксида. Например, в качестве инициатора фотополимеризации может быть использован 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (ТРО).

В дополнение к светочувствительным агентам, соединение по данному изобретению может включать в себя ингибитор полимеризации, такой как, например, бутилзамещенный гидрокситолуол (ВНТ); гидрохинон; монометилловый эфир гидрохинона; бензохинон; хлоранил; фенол; бутилгидроксианалин (ВНА); трет-бутилгидрохинон (ТВНҚ); токоферол (витамин Е); и т.п. В качестве ингибитора полимеризации, предпочтительно, используется бутилзамещенный гидрокситолуол (ВНТ). Ингибиторы полимеризации действуют как акцепторы, улавливающие свободные радикалы в композиции и увеличивающие устойчивость веществ при хранении.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения в композиции может быть использовано вещество с названием "ALF", содержащее камфорхинон (CQ); бутилзамещенный гидрокситолуол (ВНТ); N,N-диметиламинонеопентил акрилат, гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан и метакриловую кислоту.

Иницирующий компонент может присутствовать в количестве, равном, по меньшей мере, 0,05% масс., предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 0,3% масс. от общей массы способной к полимеризации композиции. Вся способная к полимеризации композиция может содержать меньше чем приблизительно 20% и, более предпочтительно, меньше чем приблизительно 5% масс. иницирующего компонента. Например, иницирующий компонент может присутствовать в диапазоне от приблизительно 0,05% до приблизительно 10%, и, предпочтительно, от приблизительно 0,3% до приблизительно 5% масс. от общего количества способной к полимеризации композиции.

#### Наполнители

Обычные наполнители, такие как неорганические наполнители, которые могут быть натуральными или синтетическими, могут быть добавлены к пригодному для печатания способному к полимеризации стоматологическому материалу и композиции. Подобные вещества включают, однако этим не ограничиваясь, диоксид кремния, диоксид титана, оксиды железа, нитриды кремния, стекла, такие как стекла на основе кальция, свинца, лития, церия, олова, циркония, стронция, бария и алюминия, боросиликатные стекла, стронцийсодержащее боросиликатное стекло, силикат бария, силикат лития, алюмосиликат лития, каолин, кварц и тальк. Предпочтительным является диоксид кремния в виде силанизированного пирогенного диоксида кремния. Предпочтительными стеклянными наполнителями являются силанизированный боралюмосиликат бария и силанизированный боралюмосиликат фторида бария. Указанные неорганические наполнители, предпочтительно, могут быть суспендированы в пригодной для печатания способной к полимеризации смоле. Органические частицы, такие как поли(метилметакрилат) (ПММА), гранулы ПММА с высокой степенью поперечной сшивки, поли(метил/этилметакрилат), поли(метил/бутилметакрилат), модифицированные

каучуком поли(метилметакрилаты), увеличивающие ударную прочность модифицирующие добавки на основе каучука, поперечно сшитые полиакрилаты, термопластичные и поперечно сшитые полиуретаны, измельченные полимеризованные соединения по настоящему изобретению, полиэтилен, полипропилен, поликарбонаты и полиэпоксиды и т.п., также могут быть использованы в качестве наполнителей. Указанные органические наполнители могут быть добавлены в пригодную для печатания способную к полимеризации смолу, которая описана выше. Предпочтительно, указанные органические наполнители могут растворяться или диспергироваться в пригодной для печатания способной к полимеризации смоле.

Поверхность частиц неорганического наполнителя может быть обработана соединением силана или другим агентом, способствующим адгезии между смолой и наполнителем, с целью улучшения сцепления между частицами и полимерной матрицей. Подходящие соединения силана включают, однако этим не ограничиваясь, гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, гамма-меркаптопропилтриэтоксисилан, гамма-аминопропилтриметоксисилан, а также их комбинации.

Наполнитель не является обязательным. Компонент наполнителя может присутствовать в количестве, равном, по меньшей мере, 0% масс., и более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 2% масс. от общей массы способной к полимеризации композиции. Кроме того, компонент наполнителя может присутствовать в количестве меньше чем приблизительно 75% масс. и, более предпочтительно, меньше чем приблизительно 65% масс. от общей массы способной к полимеризации композиции. Например, компонент наполнителя может присутствовать в диапазоне от приблизительно 0 до приблизительно 75% масс. и, предпочтительно, в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 65% масс. от общей массы способной к полимеризации композиции.

#### Пигменты

Примеры неорганического пигмента, включают, однако этим не ограничиваясь, черный оксид железа, желтый оксид железа, ультрамариновый синий, коричневый оксид железа, оксид титана, гидроцинкит, оксид цинка, оксид железа, оксид алюминия, диоксид кремния, тальк, сульфат бария, сульфат кальция, суриковый цвет, кобальтовую хромовую зелень, армянский синий краситель, сажу, слюду, кобальтовый фиолетовый краситель, молибденовый красный, титановую кобальтовую зелень, молибдатный оранжевый крон и т.д. Примеры органических пигментов включают Cromophtal Red-BRN 2-нафталинкарбоксамид, азокпигменты, полиазокпигменты, азометиновые пигменты, изоиндолиновые пигменты, антрахиноновые пигменты, фталоцианиновые пигменты, бензимидазолоновые пигменты и т.д.

Содержащие пигменты вещества на основе пригодных для печати способных к полимеризации смол по настоящему изобретению включают один или несколько пигментов в качестве окрашивающих или придающих нужный оттенок агентов. Пигменты включают неорганические пигменты и органические пигменты. Пигменты могут быть модифицированы для увеличения дисперсности. Например, преимущественно, используют модифицированные пигменты, содержащие силановую группу, способную к полимеризации силановую группу, диалкиламинометильную группу или диалкиламиноэтилсульфовую группу. В качестве дополнительного примера, поверхность неорганических пигментов может быть обработана силановым соединением или другим модификатором для улучшения сцепления между частицами и полимерной матрицей и для повышения дисперсности вещества. Подходящие силановые соединения включают, однако этим не ограничиваясь, гамма-

метакрилоксипропилтриметоксисилан, гамма-меркаптопропилтриэтоксисилан, гамма-аминопропилтриметоксисилан и их комбинации.

5 Термин "пигмент" относится к визуально заметным веществам, которые не растворимы, но способны суспендироваться или диспергироваться в виде мелких частиц в требуемых веществах. Предпочтительными твердыми пигментами являются пигменты в виде мелких частиц, такие как черный оксид железа 7053, желтый оксид железа 7055, диоксид титана, Cromophthal Red-BRN 2-нафталинкарбоксамид, N,N'-(2-хлор-1,4-фенилен) бис{4-[(2,5-дихлорфенил)азо]-3-гидрокси}, ультрамариновый синий и коричневый оксид железа 420. Кроме того, может быть включен флуоресцирующий агент, например, 10 флуоресцирующий пигмент Lumilux Blue LZ (сложный эфир дигидрокситерефталевой кислоты). Поверхность пигментов может быть модифицирована органическими соединениями для улучшения ее совместимости с полимерной матрицей. Пигменты также могут быть предварительно полимеризованы в полимерной матрице в виде мелких шариков или сыпучего вещества, а затем их измельчают в порошок, чтобы 15 упростить их суспендирование в невязких жидких смолах. Пригодные для печатания и способные к полимеризации вещества наносят непосредственно на подготовленные стоматологические изделия их сразу же отверждают путем облучения светом/проецированием, при этом миграция вещества предотвращается и достигается точность передачи размеров.

20 Содержащие пигменты вещества желательны, поскольку они придают высокую стабильность оттенку и выдерживают действие УФ-излучения. Настоящее изобретение позволяет предотвратить потенциальное расслаивание пигмента в связующем для зубопротезных материалов путем лучшего диспергирования частиц в растворе с тем, чтобы предотвратить седиментацию, и путем помола частиц до меньшего размера. 25 Настоящее изобретение позволяет также предотвратить потенциальное выделение пигмента из связующего для зубопротезных материалов за счет использования нанодисперсных и тонко измельченных неорганических и органических пигментов.

Пигмент не является обязательным. Прозрачные составы не требуют никаких пигментов. Пигментный компонент может присутствовать в количестве, равном, по 30 меньшей мере, 0% масс. и, более предпочтительно, равном, по меньшей мере, приблизительно 0,001% масс. от общей массы пригодной к полимеризации композиции. Пригодная к полимеризации конечная композиция может также включать меньше чем приблизительно 5% масс. и, более предпочтительно, меньше чем приблизительно 1% масс. пигментного компонента. Например, компонент пигмента может находиться в 35 пределах от приблизительно 0 до приблизительно 5% и, предпочтительно, от приблизительно 0,001 до приблизительно 1% масс. от общего количества пригодной к полимеризации композиции.

Пригодные для печатания и способные к полимеризации композиции связующих для 40 зубопротезных материалов по настоящему изобретению могут включать различные неорганические и органические наполнители, пигменты, инициаторы полимеризации, катализаторы полимеризации, стабилизаторы, пластификаторы, волокна или их комбинации. Предпочтительными стабилизаторами являются бутилзамещенный гидрокситолуол (ВНТ) и метиловый эфир гидрохинона (МЕНQ). Они также могут включать соединения, превращающие вещество в рентгеноконтрастный материал.

45 Пригодные для печатания и способные к полимеризации композиции связующих для зубопротезных материалов по настоящему изобретению могут быстро затвердевать при облучении светом. В зависимости от температуры до полимеризации быстрое затвердевание обеспечивает сочетание текучести и стабильностью размеров.

Увеличивающая ударную прочность модифицирующая добавка на основе каучука  
В настоящем изобретении предлагается новый подход к увеличению ударной прочности с помощью модифицирующей добавки на основе каучука за счет использования специально выбранной модифицирующей добавки на основе каучука, которая увеличивает ударную прочность (в частности, S2006, силикон-акриловый каучук, который производит компания Mitsubishi Rayon Co.) в системе смола/жидкость, где система сердцевина-оболочка (серцевина - кремнийорганическое соединение, оболочка полиметилметакрилат-акрил) из увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука не растворяется, а набухает и образует коллоид при комнатной температуре или при повышенной температуре. Неожиданно данный новый подход обеспечивает существенное улучшение ударной прочности и вязкости при разрушении для системы смола/жидкость. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения, предлагаются новые системы смола/жидкость стоматологических связующих, модифицированных увеличивающей ударную прочность добавкой на основе каучука, которые полимеризуются известными способами, такими как облучение светом, с получением зубных протезов, химические и физические свойства которых значительно улучшаются, по сравнению со стоматологическими изделиями, изготовленными не из композиции смола/жидкость, модифицированной увеличивающей ударную прочность добавкой на основе каучука, или даже по сравнению с обычными акриловыми соединениями, известными из области техники. Следует отметить, что стоматологические изделия, такие как, например, различные протезы, в частности, зубные протезы, полученные из новой композиции смола/жидкость, модифицированной увеличивающей ударную прочность добавкой на основе каучука, которую готовят в соответствии с настоящим изобретением, отличаются улучшенной вязкостью при разрушении.

Кроме того, протезы, такие как зубные протезы, изготовленные из новых композиций смола/жидкость, модифицированных увеличивающей ударную прочность добавкой на основе каучука, по настоящему изобретению, имеют превосходную окраску, химическую стойкость и стойкость к растворителям. Они также имеют превосходную прочность сцепления с искусственными зубами из акрилового пластика или с другими стоматологическими изделиями, имеющимися на рынке. По сравнению с отверждаемыми под действием света зубными имплантатами, даже обычными акриловыми зубными имплантатами, зубные имплантаты, полученные в соответствии с настоящим изобретением, характеризуются выдающейся вязкостью при разрушении.

Новые композиции смола/жидкость, модифицированные увеличивающей ударную прочность добавкой на основе каучука, в соответствии с настоящим изобретением получают путем объединения, по меньшей мере, мономера, сшивающего агента для указанного мономера, по меньшей мере, одной увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука, которая равномерно диспергируется и сохраняет однородный вид в данной композиции смола/жидкость.

В общем случае, конечная пригодная к полимеризации композиция, предпочтительно, включает, по меньшей мере, одну увеличивающую ударную прочность модифицирующую добавку. В данном описании, как и для любых других ингредиентов по настоящему изобретению, термин "увеличивающая ударную прочность модифицирующая добавка" может включать один модификатор ударопрочности или множество модификаторов ударопрочности. При осуществлении настоящего изобретения могут использоваться различные увеличивающие ударную прочность модифицирующая добавки, и часто они включают один или несколько эластомеров. В

в общем случае, увеличивающая ударную прочность модифицирующая добавка, предпочтительно, составляет, по меньшей мере, 0,5%, более предпочтительно, составляет, по меньшей мере, 1%, еще более предпочтительно, составляет, по меньшей мере, 2%, еще более предпочтительно, составляет, по меньшей мере, 3% и, еще более предпочтительно, составляет, по меньшей мере, 5% масс. от общей массы конечной пригодной к полимеризации композиции, а также предпочтительно, увеличивающая ударную прочность модифицирующая добавка составляет меньше, чем 40%, более типично, составляет меньше, чем 25% масс., и еще более предпочтительно, составляет меньше чем 15% масс. от общей массы пригодной к полимеризации композиции, хотя в конкретных вариантах осуществления настоящего изобретения могут быть использованы бóльшие или меньшие количества. Например, увеличивающая ударную прочность модифицирующая добавка может присутствовать в количестве от приблизительно 2% до приблизительно 40%, как правило, в количестве от приблизительно 3% до приблизительно 25%, предпочтительно, в количестве от приблизительно 5% до приблизительно 15% масс. от общего количества пригодной к полимеризации композиции.

Увеличивающие ударную прочность модифицирующие добавки на основе каучука имеют вид мелких частиц со средним диаметром в диапазоне от приблизительно 0,01 мкм до приблизительно 100 мкм. Предпочтительно, частицы имеют диаметр в диапазоне от 0,02 мкм до приблизительно 20 мкм. Более предпочтительно, частицы имеют диаметр в диапазоне от 0,05 мкм до приблизительно 10 мкм. Частицы увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука полностью диспергируются в мономере, сшивающих агентах и остальной части жидкой смолы/расплава смолы. Ее жесткие оболочки полностью набухают и через них проникают используемые мономеры/олигомеры, в то время как мягкие сердцевинки остаются относительно нетронутыми, так что они сохраняют отдельные твердые и мягкие фазы и обеспечивают подходящее суспендирование в остальной части компонентов композиции и становятся частью сшитой и взаимопроникающей трехмерной структуры полимера. Было обнаружено, что композиция указанной увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука и относительная доля данного модификатора оказывают значительное влияние на ударную прочность и вязкость при разрушении конечной отвержденной композиции, а также на пригодность к обработке на стадии до отверждения композиции. В настоящем изобретении предлагаются компоненты для требуемой композиции, обеспечивающие необходимые свойства полученного из нее окончательно затвердевшего или отвержденного продукта, в частности, значение ударной прочности и вязкости при разрушении.

Настоящее изобретение позволяет получить композиции увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука, которые особенно пригодны при получении отверждаемых светом стоматологических материалов, предназначенных, например, для изготовления зубных имплантатов, свойства которых, в частности, вязкость при разрушении, превосходят свойства отверждаемых светом материалов для зубных имплантатов или даже обычных акриловых систем, используемых в настоящее время в данной области техники. В композициях, содержащих увеличивающую ударную прочность модифицирующую добавку по настоящему изобретению предлагается увеличивающая ударную прочность модифицирующая добавка на основе каучука, с целью успешной разработки обладающих высокой однородностью композиций жидкость/смола, модифицированных увеличивающей ударную прочность добавкой на основе каучука, которые, как неожиданно оказалось, повышают ударную прочность

и вязкости при разрушении отвержденного изделия.

В данном описании термин модификатор ударной прочности со структурой сердцевина/оболочка может обозначать модификатор ударной прочности, значительную часть которого (например, больше чем 30%, 50%, 70% масс. или более) составляет первое полимерное вещество (т.е. первое вещество, или вещество сердцевины), практически полностью инкапсулированное с помощью второго полимерного вещества (т.е. второго вещества, или вещества оболочки). Первое и второе полимерное вещество в данном описании могут состоять из одного, двух, трех или большего количества полимеров, которые объединены и/или реагируют друг с другом (например, последовательно полимеризуются) или могут составлять часть отдельных или тех же самых систем сердцевина/оболочка.

Первое и второе полимерные вещества модификатора ударной прочности со структурой сердцевина/оболочка могут включать эластомеры, полимеры, термопласты, сополимеры, другие компоненты, их комбинации и т.п. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения первое полимерное вещество, второе полимерное вещество или оба указанных вещества, входящих в состав модификатора ударной прочности со структурой сердцевина/оболочка, включают или практически полностью состоят (например, включают, по меньшей мере, 70%, 80%, 90% масс. или более) из одного или нескольких термопластов. Примеры термопластов включают, без ограничений, поликарбонат, сложный полиэфир, полиолефин, полистирол, полипропилен, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид, полиамид, полиэтилен, полибутилентерефталат, акрилонитрил-бутадиен-стирольную смолу, полиметилметакрилат и т.п., и/или любые их комбинации. Желательно включать модификаторы ударной прочности со структурой сердцевина/оболочка из каучука на силикон-акриловой основе и/или из каучука на основе бутадиена (например, ММА-бутадиен-стирол или акрилонитрил-бутадиен-стирол) с тем, чтобы добиться как очень высокой ударной прочности, так и/или превосходной стойкости к атмосферным воздействиям.

Примерами пригодных для использования привитых сополимеров со структурой сердцевина/оболочка являются те, в которых жесткие соединения, такие как стирол, акрилонитрил или метилметакрилат, привиты к сердцевине, изготовленной из более мягких полимеров или эластомерных соединений, таких как бутадиен или бутилакрилат. Полимерное вещество сердцевины может также включать другие способные к полимеризации соединения, такие как стирол, винилацетат, метилметакрилат, бутадиен, изопрен и т.п. Полимерное вещество сердцевины может также включать способный поперечно сшиваться мономер, имеющий две или больше несопряженных двойных связей, обладающих приблизительно равной реакционной способностью, такой как диакрилат этиленгликоля, диметакрилат бутилена и т.п. Полимерное вещество сердцевины может также включать присоединяющий прививку мономер, имеющий две или больше несопряженных двойных связей с неодинаковой реакционной способностью.

Особенность композиции жидкость/смола, модифицированной увеличивающей ударную прочность добавкой на основе каучука, заключается в том, что увеличивающая ударную прочность модифицирующая добавка на основе каучука нерастворима в расплавленном способном к полимеризации мономерном компоненте, но может поглощать или впитывать жидкий или расплавленный способный к полимеризации мономерный компонент, используемый для получения композиции жидкость/смола, модифицированной увеличивающей ударную прочность добавкой на основе каучука, и образует коллоид при комнатной температуре или при повышенной температуре,

однородную смесь при комнатной температуре или при повышенной температуре. Требуемая увеличивающая ударную прочность модифицирующая добавка на основе каучука может включать многослойный полимер, который состоит из слоя (слоев) сердцевины, который(ые) содержит(ат) композитный каучук, включающий акриловый компонент и кремнийорганический компонент, и из слоя (слоев) оболочки.

Многослойный полимер, предпочтительно, не содержит в качестве составных компонентов не прореагировавшие эпоксидные группы и/или не прореагировавшие аллильные группы, хотя это и не обязательно. Увеличивающие ударную прочность модифицирующие добавки на основе каучука, которые могут быть использованы в композиции по настоящему изобретению, включают, однако этим не ограничиваясь, Metablen S2006, S2001, S2030, SRK200, C223 (все поставляются на рынок компанией Mitsubishi Rayon Co.) и D440 (поставляется на рынок компанией Arkema) и т.д.

#### Способы

3D печать с использованием системы DLP и 3D печать с использованием стереолитографии

В общем случае указанные два подхода (принтер DLP или принтер стереолитографии) могут быть использованы для изготовления трехмерного объекта с использованием веществ по настоящему изобретению.

В соответствии с каждым из указанных подходов, пригодная для печатания способная к полимеризации композиция является текучей или же ее нагревают для получения вязкотекучей жидкости. Принтер создает последовательные слои из способного к полимеризации вещества путем проецирования света или облучения светом формируемой плоскости и проводит отверждение с образованием зубного протеза или другого стоматологического изделия. Полученный зубной протез или другое стоматологическое изделие должно демонстрировать превосходные механические и физические свойства, оттенки цвета и цветовые характеристики.

Несколько пригодных для печатания и способных к полимеризации веществ с разными оттенками и разного цвета может быть подготовлено и помещено в отдельные ванны. При создании зубного протеза основание зубного протеза получают слой за слоем из ванны, предназначенной для оттеночного окрашивания основания зубного протеза. Указанное основание зубного протеза промывают и переносят в ванну с дентином с тем, чтобы слой за слоем сформировать дентиновую часть зубного протеза на основании зубного протеза. Затем его промывают и переносят в ванну с эмалью, где слой за слоем формируют слой эмали и получают готовый зубной протез с выполненным как единое целое зубом на основании протеза.

В случае массового производства зубных протезов, несколько зубов может быть вначале изготовлено, путем формирования нескольких частей шейки зуба на зубном протезе в ванне со смолой для шейки зуба, затем добавления отдельных частей зубного протеза в ванну со смолой для основы зубного протеза и, наконец, путем формирования эмали зубного протеза в ванне со смолой для эмали и окончательного отверждения с получением зубного протеза, имеющего несколько зубов. Если необходимо, несколько ванн при температуре окружающей атмосферы и при повышенной температуре может быть использовано для придания желаемой эстетической формы полученным стоматологическим изделиям.

В способах по настоящему изобретению, предпочтительно, получают высокопрочные стоматологические изделия. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пригодное для печатания и способное к полимеризации вещество (без армирующих наполнителей) может быть отверждено в принтере для получения

высокопрочных стоматологических изделий. Под термином "высокопрочный" в данном описании подразумеваются изделия, которые имеют модуль упругости при изгибе, равный, по меньшей мере, 200000 фунтов на квадратный дюйм, и предельную прочность на изгиб, равную, по меньшей мере, 5000 фунтов на квадратный дюйм. Более  
5 предпочтительно, продукт имеет модуль упругости при изгибе, равный, по меньшей мере, 300000 фунтов на квадратный дюйм, и предельную прочность на изгиб, равную, по меньшей мере, 8000 фунтов на квадратный дюйм. Наиболее предпочтительно, изделие имеет модуль упругости при изгибе, равный, по меньшей мере, 350000 фунтов на квадратный дюйм, и предельную прочность на изгиб, равную, по меньшей мере, 12000  
10 фунтов на квадратный дюйм. "Предельная прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе" в данном описании относятся к характеристикам, которые измеряют в соответствии с методами ASTM D790 (1997).

Кроме того, как описано в следующих примерах, для использования в печатающем устройстве могут быть получены различные составы пригодных для печатания и  
15 способных к полимеризации веществ. Важно, что указанные составы имеют достаточно низкую вязкость, так что они легко обрабатываются, а отвержденное изделие может быть легко удалено из ванны (резервуара) с жидкой смолой. В то же время, составы должны быть способны формировать стоматологические изделия, имеющие достаточную механическую прочность и сплошность. Несколько пригодных для печатания и  
20 способных к полимеризации вязкотекучих веществ готовят с различными оттенками цвета для различных приложений. Пригодные для печатания и способные к полимеризации вязкотекучие вещества успешно локально отверждают с получением различных 3D-объектов. Несколько выбранных примеров приведено в разделе примеров. Вещества по настоящему изобретению отверждают указанным образом слой за слоем  
25 и получают 3D стоматологические изделия, которые могут быть отделены от остальной части жидкой смолы в ванне 3D принтера. Кроме того, может быть использована промывка с помощью растворителей (например, этилацетатом, спиртами, ацетоном, ТГФ, гептаном и т.д., или их комбинациями) для удаления неотвержденной смолы из  
30 3D стоматологических объектов и окончательное отверждение или термическая обработка, с целью улучшения механических и физических свойств стоматологических объектов, а также их эксплуатационных характеристик. Покрытие, создающее барьер для воздуха, или герметик может быть нанесено перед окончательным отверждением. Инертная атмосфера может быть использована для окончательного отверждения стоматологических изделий или для массового производства стоматологических изделий  
35 (в частности, протезов зубов, оснований зубных протезов, коронок) в условиях производства.

В качестве альтернативы, вещества по настоящему изобретению могут быть приготовлены с помощью других средств, с целью получения 3D-объектов. Кроме того, системы смол, разработанные в настоящем изобретении, могут быть использованы в  
40 других отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая отрасль, анимация и развлечения, архитектура и искусство, автомобильная промышленность, производство потребительских товаров и упаковки, сфера образования, электроника, производство слуховых аппаратов, выпуск спортивных товаров, ювелирных украшений, медицина, массовое производство и т.д.

#### 45 **Примеры**

##### **Пример 1**

##### **Приготовление олигомера**

В токе сухого азота в реактор загружают в 1176 г триметил-1,6-диизоцианатогексана

(5,59 моль) и 1064 г пропоксилата бисфенола А (3,09 моль) и нагревают приблизительно до 65°C под избыточным давлением азота. К полученной реакционной смеси добавляют 10 капель. Температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от 65°C до 140°C в течение приблизительно 70 мин, а затем добавляют еще 10 капель дилаурата дибутилолова в качестве катализатора. Образуется промежуточный изоцианат, содержащий концевые группы, в виде вязкого пастообразного продукта, и его перемешивают еще в течение 100 мин. К полученному промежуточному продукту в течение 70 мин добавляют 662 г (5,09 моль) 2-гидроксиэтил метакрилата и 7,0 г ВНТ в качестве ингибитора, при этом температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от 68°C до 90°C. После перемешивания приблизительно в течение пяти часов при 70°C нагрев отключают, и олигомер извлекают из реактора в виде полупрозрачного пластичного твердого вещества и хранят в сухой атмосфере.

### Пример 2

#### Приготовление мономера

В реакционную колбу помещают 700 г 1,6-диизоцианатогексана и нагревают приблизительно до 70°C под избыточным давлением азота. К реакционной смеси добавляют 1027 г 2-гидроксиэтил метакрилата, 0,75 г дилаурата дибутилолова в качестве катализатора и 4,5 г бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ). Добавление осуществляют медленно в токе сухого азота в течение двух часов. Температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от 70°C и 90°C еще в течение двух часов, а затем добавляют 8,5 г очищенной воды. Еще через час продукт взаимодействия извлекают в виде прозрачной жидкости в пластиковые контейнеры и охлаждают, получая твердое вещество белого цвета, которое хранят в сухой атмосфере.

### Пример 3

#### Приготовление мономера

В реакционную колбу загружают 168 г 1,6-диизоцианатогексана и нагревают приблизительно до 70°C под избыточным давлением азота. К реакционной смеси добавляют 228 г 2-гидроксиэтил акрилата, 0,12 г дилаурата дибутилолова в качестве катализатора и 0,86 г бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ). Добавление осуществляют медленно в токе сухого азота в течение двух часов. Температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от 70°C до 85°C в течение еще трех часов, а затем добавляют 0,9 г очищенной воды. Через час продукт взаимодействия извлекают в виде прозрачной жидкости в пластиковые контейнеры и охлаждают, получая твердое вещество белого цвета, которое хранят в сухой атмосфере.

### Пример 4

#### Приготовление мономера

В реакционную колбу загружают 200 г октадецилизоцианата и нагревают приблизительно до 78°C под избыточным давлением азота. В реакционную смесь добавляют 90,6 г 2-гидроксиэтил метакрилата, 0,14 г дилаурата дибутилолова в качестве катализатора и 0,58 г бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ). Добавление осуществляют медленно в токе сухого азота в течение двух часов. Температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от 70°C до 85°C в течение еще 3 час, продукт взаимодействия извлекают в виде прозрачной жидкости в пластиковые контейнеры и охлаждают, получая твердое вещество белого цвета, которое хранят в сухой атмосфере.

### Пример 5

#### Приготовление уретанового мономера (UCDPMAA)

В колбу емкостью 500 мл в токе сухого азота загружают 38,8 г (0,200 мол) 1,3-бис

(изоцианатометил)циклогексана и нагревают приблизительно до 60°C под избыточным давлением азота. К данной реакционной смеси добавляют 3 капли дилаурата дибутилолова в качестве катализатора. В течение 70 мин добавляют смесь 22,7 г 2-гидрокси-3-феноксипропил акрилата, 26,6 г (0,204 моль) 2-гидроксиэтил метакрилата, 11,5 г (0,099 моль) 2-гидроксиэтилакрилата и 0,10 г ВНТ в качестве ингибитора и температуру реакции поддерживают в диапазоне от 56°C до 78°C. Перемешивают приблизительно еще в течение четырех часов, нагрев отключают, мономер извлекают из колбы в виде вязкой жидкости и хранят в сухой атмосфере.

#### Пример 6

Органический наполнитель

Способный к полимеризации зуботехнический материал готовят, перемешивая при 85°C жидкую смесь 38,65 г олигомера (в частности, от приблизительно 25 до приблизительно 55%, предпочтительно, от приблизительно 30 до приблизительно 45% масс. вещества органического наполнителя), приготовленного в соответствии с методикой, приведенной в примере 1; 46,5 г соединения, полученного в примере 2 (в частности, от приблизительно 30 до 60, предпочтительно, от приблизительно 35 до приблизительно 55% масс. вещества органического наполнителя); 6,5 г соединения, полученного в примере 3 (в частности, от приблизительно 0,5 до приблизительно 15%, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. вещества органического наполнителя); 8,0 г соединения, полученного в примере 4 (в частности, от приблизительно 0,5 до приблизительно 20%, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 15% масс. вещества органического наполнителя); и 0,35 г 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида, (Lucirin TPO, производит компания BASF) (в частности, от приблизительно 0,005 до приблизительно 10%, предпочтительно, от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. вещества органического наполнителя). Указанное вещество отверждают, а затем измельчают, получая порошок со средним размером частиц в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 150 мкм, предпочтительно, от приблизительно 2 до приблизительно 50 мкм. В качестве альтернативы, указанные полимерные гранулы могут быть получены путем полимеризации в суспензии или эмульсии.

#### Пример 7

Материал композитного наполнителя

Способный к полимеризации композитный зуботехнический материал получают, путем перемешивания при 85°C жидкой смеси, состоящей из 4,12 г олигомера, полученного в соответствии с методикой примера 1 (в частности, от приблизительно 0,5 до приблизительно 15, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. вещества композитного наполнителя); 4,20 г соединения, полученного в примере 2 (в частности, приблизительно от 0,5 до 15, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. вещества композитного наполнителя); 1,45 г соединения, полученного в примере 3 (в частности, от приблизительно 0,05 до 10, предпочтительно от приблизительно 0,5 до приблизительно 5% масс. композитного вещества наполнителя); 5,45 г 7,7,9-триметил-4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диол диметакрилата (в частности, от приблизительно 0,5 до 15, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. вещества композитного наполнителя); 6,00 г диметакрилата этоксилированного бисфенола А (SR348 от компании Sartomer Company, Inc.) (в частности, от приблизительно 0,5 до приблизительно 20, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 15% масс. вещества композитного наполнителя); 2,00 г силанизированного

высокодисперсного оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) (в частности, от приблизительно 0,05 до приблизительно 15, предпочтительно, от приблизительно 0,5 до приблизительно 10% масс. вещества композитного наполнителя), имеющего средний размер частиц от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,04 мкм; 62 г частиц силанизированного бариевого алюмофторсиликатного стекла компании BAFG (в частности, от приблизительно 40 до приблизительно 80%, предпочтительно, от приблизительно 50 до приблизительно 70% масс. вещества композитного наполнителя), имеющего средний размер частиц от приблизительно 0,1 до приблизительно 1 мкм; 14 г частиц силанизированного бариевого алюмофторсиликатного стекла компании BAFG (в частности, от приблизительно 1 до 30, предпочтительно, от приблизительно 5 до приблизительно 25% масс. вещества композитного наполнителя), имеющего средний размер частиц от приблизительно 1 до приблизительно 10 мкм; и 0,28 г раствора, способного осуществлять инициирование под действием света в видимой части спектра (в частности, приблизительно 0,005 до приблизительно 10, предпочтительно от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. вещества композитного наполнителя), содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (МАА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана. Указанное вещество отверждают облучением светом, а затем измельчают, получая порошок, содержащий частицы со средним размером в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 150 мкм, предпочтительно, от приблизительно 2 до приблизительно 50 мкм. В качестве альтернативы, указанные композитные гранулы могут быть получены путем полимеризации в суспензии или эмульсии.

### Пример 8

Вещество органического наполнителя

Способный к полимеризации зубопротезный материал готовят, перемешивая при 85°C жидкую смесь 40 г олигомера, полученного по методике примера 1 (в частности, от приблизительно 20 до приблизительно 60, предпочтительно, от приблизительно 30 до приблизительно 50% масс. вещества органического наполнителя); 39,25 г соединения, полученного в примере 2 (в частности, от приблизительно 20 до 60, предпочтительно, от приблизительно 30 до приблизительно 50% масс. вещества органического наполнителя); 20 г соединения, полученного в примере 3 (в частности, от приблизительно 5 до приблизительно 40, предпочтительно, от приблизительно 10 до приблизительно 30% масс. вещества органического наполнителя); 0,75 г раствора, способного осуществлять инициирование под действием света в видимой части спектра (в частности, от приблизительно 0,005 до приблизительно 10, предпочтительно, от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. вещества органического наполнителя), содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (МАА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилокси-пропилтриметоксисилана. Указанное вещество затем измельчают при низкой температуре, получая порошок, содержащий частицы со средним размером в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 150 мкм. В качестве альтернативы, указанные полимерные гранулы могут быть получены путем полимеризации в суспензии или эмульсии.

**Пример 9****Вещество композитного наполнителя**

Способный к полимеризации композитный зубоорачебный материал готовят, объединяя смесь 51 г олигомера, приготвленнного в соответствии с методикой, описанной в примере 1 (в частности, от приблизительно 1 до приблизительно 25, предпочтительно, от приблизительно 5 до приблизительно 20% масс. вещества композитного наполнителя); 28 г соединения, полученного в примере 2 (в частности, от приблизительно 0,5 до 20, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. вещества композитного наполнителя); 18 г соединения, полученного в примере 3 (в частности, от приблизительно 0,5 до приблизительно 15, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. вещества композитного наполнителя); 59,93 г силанизированного коллоидного диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) (в частности, от приблизительно 1 до приблизительно 30, предпочтительно, от приблизительно 5 до приблизительно 20% масс. вещества композитного наполнителя), имеющего средний размер частиц от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,04 мкм; 179,8 г частиц силанизированного бариевого алюмофторсиликатного стекла компании BAFG (в частности, от приблизительно 20 до приблизительно 70, предпочтительно, от приблизительно 40 до приблизительно 60% масс. вещества композитного наполнителя), имеющего средний размер частиц от приблизительно 0,1 до приблизительно 1 мкм; 59,93 г частиц силанизированного бариевого алюмофторсиликатного стекла компании BAFG (в частности, от приблизительно 1 до 30, предпочтительно, от приблизительно 5 до приблизительно 20% масс. вещества композитного наполнителя), имеющего средний размер частиц от приблизительно 1 до приблизительно 10 мкм, 0,08 г #115 Phoshor (в частности, от приблизительно 0,005 до приблизительно 5, предпочтительно, от приблизительно 0,009 до приблизительно 0,1% масс. вещества композитного наполнителя); 0,0192 г флуоресцирующего агента Lumilux Blue LZ (сложный эфир дигидрокситерефталевой кислоты) (в частности, от приблизительно 0,0005 до приблизительно 0,1, предпочтительно, от приблизительно 0,001 до приблизительно 0,05 масс. вещества композитного наполнителя); 0,4 г Lucirin-TPO (2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфинноксид) (в частности, от приблизительно 0,01 до приблизительно 5, предпочтительно, от приблизительно 0,05 до приблизительно 1% масс. вещества композитного наполнителя); и 2,0 г (0,50%) раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра (в частности, от приблизительно 0,05 до приблизительно 5, предпочтительно, от приблизительно 0,1 до приблизительно 1% масс. вещества композитного наполнителя), содержащей 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (МАА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилокси-пропилтриметоксисилана. Указанный композитный материал затем измельчают при низкой температуре, получая порошок со средним размером частиц в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 150 мкм, предпочтительно, от приблизительно 2 до приблизительно 50 мкм. В качестве альтернативы, указанные полимерные гранулы могут быть получены путем полимеризации в суспензии или эмульсии.

Пригодные для печатания и способные к полимеризации композиции

Пригодные для печатания и способные к полимеризации композиции используют в 3D-ванне со смолой 3D-принтера для изготовления стоматологических изделий.

Указанные композиции могут содержать акрилатные или метакрилатные мономеры или олигомеры, полимеры, наполнители, пигменты, стабилизаторы, отверждаемые светом инициаторы и т.д. Указанные смолы, предпочтительно, образуют вязкотекучие жидкости при комнатной или повышенной температуре и быстро отверждаются при температурах, необходимых для того, чтобы различные смолы послойно образовывали 3D объекты. Это позволяет быстро формировать трехмерные объекты с устойчивой формой.

#### Пример 10

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре окружающей среды жидкую смесь 38 г олигомера, приготовленного в соответствии с процедурой, описанной в примере 1 (в частности, от приблизительно 15 до приблизительно 50, предпочтительно, от приблизительно 25 до приблизительно 40% масс. зубоврачебного материала); 57 г метилметакрилата (ММА) (в частности, от приблизительно 30 до приблизительно 80, предпочтительно, от приблизительно 40 до приблизительно 70% масс. зубоврачебного материала); 4 г диметакрилата этиленгликоля (в частности, от приблизительно 0 до приблизительно 15, предпочтительно, от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. зубоврачебного материала) и 1,0 г раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра (в частности, от приблизительно 0,05 до 10, предпочтительно, от приблизительно 0,1 до приблизительно 5% масс. зубоврачебного материала), содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,0,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 6,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилметоксилана.

#### Пример 10А

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре окружающей среды жидкую смесь 35,0 г олигомера полученного в соответствии с методикой, описанной в примере 1 (в частности, от приблизительно 15 до приблизительно 50, предпочтительно, от приблизительно 20 до приблизительно 40% масс. зубоврачебного материала); 46,0 г метилметакрилата (ММА) (в частности, от приблизительно 30 до приблизительно 60, предпочтительно, от приблизительно 40 до приблизительно 55% масс. зубоврачебного материала); 10 г 2-феноксипропилакрилата (в частности, от приблизительно 0 до приблизительно 30, предпочтительно, от приблизительно 5 до приблизительно 20% масс. зубоврачебного материала); 7,5 г модификатора ударной прочности на основе силикон-акрилового каучука, такого как S2006 от компании Mitsubishi Rayon Co. (в частности, от приблизительно 0,5 до 20, предпочтительно, от приблизительно 5 до приблизительно 10% масс. зубоврачебного материала); 1,0 г 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, выпускается компанией BASF) (в частности, от приблизительно 0,005 до приблизительно 8, предпочтительно, от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. зубоврачебного материала); и 0,5 г раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра (в частности, от приблизительно 0 до приблизительно 8, предпочтительно, от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. зубоврачебного материала), содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-

5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

#### Пример 11

##### 5      Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре окружающей среды жидкую смесь, содержащую от приблизительно 20 до приблизительно 30% масс. олигомера, полученного в соответствии с методикой, описанной в примере 1; от приблизительно 60 до приблизительно 70% масс.

10 метилметакрилата (ММА); от приблизительно 0,5 до приблизительно 10% масс. диметакрилата этиленгликоля; от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. модификатора ударной прочности на основе силикон-акрилового каучука; от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. раствора, способного осуществлять инициирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 10-20% (в  
15 частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 15-30% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 35-55% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 10-20% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилокси-пропилтриметоксисилана.

##### 20      Пример 12

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре окружающей среды жидкую смесь, содержащую от приблизительно 20 до приблизительно 30% масс. олигомера, полученного в соответствии с методикой,

25 описанной в примере 5; от приблизительно 45 до приблизительно 55% масс. метилметакрилата (ММА); от приблизительно 5 до приблизительно 15% масс. полимера D7-99 (выпускается компанией Dentsply International); от приблизительно 3 до приблизительно 10% масс. увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука S2006 (от компании Mitsubishi Rayon Co.); от приблизительно  
30 5 до приблизительно 15% масс. 1,14-тетрадекандиметакрилата; от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида, (Lucirin TPO, доступен от компании BASF); и от приблизительно 0 до приблизительно 5% масс. раствора, способного осуществлять инициирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона  
35 (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

#### Пример 13

##### 40      Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре окружающей среды жидкую смесь, содержащую от приблизительно 10 до приблизительно 38% масс. SR368\* [триакрилат трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата, от компании Sartomer]; от приблизительно 40 до приблизительно 55% масс.

45 метилметакрилата (ММА); от приблизительно 0 до приблизительно 15% масс. SR399\* (пентаакрилат дипентаэритрита, от компании Sartomer); от приблизительно 0 до приблизительно 7% масс. CN121\* (эпоксидный акрилатный олигомер, от компании Sartomer); от приблизительно 0 до приблизительно 10% масс. Elvacite 2009 [сополимер

поли(метил)метакрилата и этилакрилата), от компании Sartomer]; от приблизительно 0 до приблизительно 5% масс. ВКУ-UV 3530 (модифицированный полиэфиром акриловый функциональный полидиметилсилоксан); от приблизительно 0,5 до приблизительно 7% масс. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, доступен от  
5 компании BASF); от приблизительно 0 до приблизительно 5% масс. раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности,  
10 приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

#### Пример 14

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при  
15 температуре окружающей среды жидкую смесь, содержащую от приблизительно 10 до приблизительно 30% масс. SR368\* [триакрилат трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата, от компании Sartomer]; от приблизительно 40 до приблизительно 60% масс. метилметакрилата (ММА); от приблизительно 0 до приблизительно 10% масс. SR399\* (пентаакрилат дипентаэритрита, от компании Sartomer); от приблизительно 5 до  
20 приблизительно 15% масс. полимера D7-99 (выпускается компанией Dentsply International); от приблизительно 1 до приблизительно 15% масс. увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе силикон-акрилового каучука; от приблизительно 0,5 до приблизительно 10% масс. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, доступен от компании BASF); от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс.  
25 раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата  
30 и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

#### Пример 15

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при  
35 температуре окружающей среды жидкую смесь, содержащую от приблизительно 10 до приблизительно 30% масс. мономера CD401 (приобретают у компании Sartomer); от приблизительно 50 до приблизительно 75% масс. метилметакрилата (ММА); от приблизительно 1 до приблизительно 10% масс. SR368\* [триакрилат трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата, от компании Sartomer]; от приблизительно 0,005 до  
40 приблизительно 5% масс. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, доступен от компании BASF); от приблизительно 0,005 до приблизительно 5% масс. раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-  
45 60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

#### Пример 16

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубо­вра­че­б­ный ма­те­ри­ал го­то­вят, пе­ре­ме­ши­вая при тем­пе­ра­ту­ре ок­ру­жа­ю­щей сре­ды жид­кую смесь, со­дер­жа­щую от при­бли­зи­тель­но 1 до при­бли­зи­тель­но 10% масс. мо­но­ме­ра CD401 (при­об­ре­та­ют у ком­па­нии Sartomer); от при­бли­зи­тель­но 60 до при­бли­зи­тель­но 90% масс. ме­тил­ме­та­кри­ла­та (ММА); от при­бли­зи­тель­но 1 до при­бли­зи­тель­но 10% масс. SR368\* [три­ак­ри­ла­та три­с(2-гид­ро­кси­э­тил)изо­ци­ану­ра­та, от ком­па­нии Sartomer]; при­бли­зи­тель­но 5 до при­бли­зи­тель­но 15% масс. по­ли­ме­ра D7-99 (про­из­во­дит ком­па­ния Dentsply International); от при­бли­зи­тель­но 0,005 до при­бли­зи­тель­но 5% масс. 2,4,6-три­ме­тил­бен­зо­ил­ди­фе­нил­фо­с­фи­но­кси­да (Lucirin TPO, до­ступен от ком­па­нии BASF); от при­бли­зи­тель­но 0,005 до при­бли­зи­тель­но 5% масс. рас­тво­ра, спо­соб­но­го осу­ществ­лять ини­ци­и­ро­ва­ние под дей­ст­ви­ем све­та в ви­ди­мой части спек­тра, со­дер­жа­ще­го 5-20% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 13,3%) кам­фор­хи­но­на (CQ), 10-35% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 23,0%) ме­та­кри­ло­вой кис­ло­ты (ММА), 0,05-5% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 1,3%) бу­тил­за­ме­щен­но­го гид­ро­кси­то­лу­о­ла (ВНТ), 30-60% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 46%) N,N-ди­ме­тил­ами­но­э­тил­не­опентил ак­ри­ла­та и 5-30% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 16,3%)  $\gamma$ -ме­та­кри­ло­кси­про­пил-три­ме­то­кси­си­ла­на.

#### Пример 17

##### Зубо­вра­че­б­ные ма­те­ри­алы

Способный к полимеризации зубо­вра­че­б­ный ма­те­ри­ал го­то­вят, пе­ре­ме­ши­вая при тем­пе­ра­ту­ре 85°C жид­кую смесь, со­дер­жа­щую от при­бли­зи­тель­но 5 до при­бли­зи­тель­но 18% масс. оли­го­ме­ра, по­лу­чен­но­го в со­от­вет­ст­вии с ме­то­ди­кой, опи­сан­ной в при­ме­ре 1; от при­бли­зи­тель­но 25 до при­бли­зи­тель­но 35% масс. со­еди­не­ния из при­ме­ра 2; при­бли­зи­тель­но 7 до при­бли­зи­тель­но 18% масс. со­еди­не­ния из при­ме­ра 3; от при­бли­зи­тель­но 40 до при­бли­зи­тель­но 50% масс. 1,4-тет­ра­де­кан­ди­ме­та­кри­ла­та и от при­бли­зи­тель­но 0,005 до при­бли­зи­тель­но 5% масс. 2,4,6-три­ме­тил­бен­зо­ил­ди­фе­нил­фо­с­фи­но­кси­да (Lucirin TPO, до­ступен от ком­па­нии BASF).

#### Пример 18

##### Зубо­вра­че­б­ные ма­те­ри­алы

Способный к полимеризации зубо­вра­че­б­ный ма­те­ри­ал го­то­вят, пе­ре­ме­ши­вая при тем­пе­ра­ту­ре 85°C жид­кую смесь, со­дер­жа­щую от при­бли­зи­тель­но 35 до при­бли­зи­тель­но 50% масс. оли­го­ме­ра, по­лу­чен­но­го в со­от­вет­ст­вии с ме­то­ди­кой, при­ве­ден­ной в при­ме­ре 1; от при­бли­зи­тель­но 45 до при­бли­зи­тель­но 60% масс. ди­ме­та­кри­ла­та 7,7,9-три­ме­тил-4,13-ди­ок­со-3,14-ди­ок­са-5,12-ди­а­за­гек­са­де­кан-1,16-ди­о­ла; от при­бли­зи­тель­но 1 до при­бли­зи­тель­но 20% масс. со­еди­не­ния из при­ме­ра 4; и от при­бли­зи­тель­но 0,05 до при­бли­зи­тель­но 5% масс. 2,4,6-три­ме­тил­бен­зо­ил­ди­фе­нил­фо­с­фи­но­кси­да (Lucirin TPO, до­ступен от ком­па­нии BASF); от при­бли­зи­тель­но 0 до при­бли­зи­тель­но 5% масс. рас­тво­ра, спо­соб­но­го осу­ществ­лять ини­ци­и­ро­ва­ние под дей­ст­ви­ем све­та в ви­ди­мой части спек­тра, со­дер­жа­ще­го 5-20% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 13,3%) кам­фор­хи­но­на (CQ), 10-35% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 23,0%) ме­та­кри­ло­вой кис­ло­ты (ММА), 0,05-5% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 1,3%) бу­тил­за­ме­щен­но­го гид­ро­кси­то­лу­о­ла (ВНТ), 30-60% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 46%) N,N-ди­ме­тил­ами­но­э­тил­не­опентил ак­ри­ла­та и 5-30% (в част­но­сти, при­бли­зи­тель­но 16,3%)  $\gamma$ -ме­та­кри­ло­кси­про­пил-три­ме­то­кси­си­ла­на.

#### Пример 19

##### Зубо­вра­че­б­ные ма­те­ри­алы

Способный к полимеризации зубо­вра­че­б­ный ма­те­ри­ал го­то­вят, пе­ре­ме­ши­вая при тем­пе­ра­ту­ре 85°C жид­кую смесь, со­дер­жа­щую от при­бли­зи­тель­но 35 до при­бли­зи­тель­но 48% масс. оли­го­ме­ра, по­лу­чен­но­го в со­от­вет­ст­вии с ме­то­ди­кой, при­ве­ден­ной в при­ме­ре 1; от при­бли­зи­тель­но 35 до при­бли­зи­тель­но 48% масс. ди­ме­та­кри­ла­та 7,7,9-три­ме­тил-

4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диола; от приблизительно 1 до приблизительно 15% масс. SR368\* [триакрилата трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата, от компании Sartomer]; от приблизительно 5 до приблизительно 18% масс. диметакрилата этиленгликоля; от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. от 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, доступен от компании BASF); и от приблизительно 0 до приблизительно 5% масс. раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (МАА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

#### Пример 20

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре 85°C жидкую смесь, содержащую от приблизительно 20 до приблизительно 38% масс. олигомера, полученного в соответствии с методикой, приведенной в примере 1; от приблизительно 10 до приблизительно 20% масс. соединения из примера 2; от приблизительно 1 до приблизительно 12% масс. соединения из примера 3; от приблизительно 10 до приблизительно 28% масс. 1,14-тетрадекандиметакрилата; от приблизительно 5 до приблизительно 18% масс. диметакрилата 7,7,9-триметил-4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диола; от приблизительно 12 до приблизительно 28% масс. Genomer 4256 (алифатический полиэфир уретанметакрилата, поставляется компанией Rohm America Inc.); и от приблизительно 0,005 до приблизительно 5% масс. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, поставляется компанией BASF).

#### Пример 21

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре 85°C жидкую смесь, содержащую от приблизительно 15 до приблизительно 30% масс. олигомера, полученного в соответствии с методикой, описанной в примере 1, от приблизительно 20 до приблизительно 35% масс. соединения из примера 2; от приблизительно 5 до приблизительно 20% масс. соединения из примера 3; от приблизительно 1 до приблизительно 12% масс. диметакрилата 7,7,9-триметил-4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диола, от приблизительно 30 до приблизительно 45% масс. из 1,14-тетрадекандиметакрилата и от приблизительно 0,005 до приблизительно 3% масс. раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (МАА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропил-триметоксисилана.

#### Пример 22

##### Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации зубоврачебный композитный материал получают, объединяя смесь, содержащую от приблизительно 15 до приблизительно 28% масс. мономера, полученного в соответствии с методикой, приведенной в примере 5; от

приблизительно 10 до приблизительно 22% масс. диметакрилата триэтиленгликоля; от приблизительно 0,5 до приблизительно 10% масс. SR368\* [триакрилат трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата, от компании Sartomer]; от приблизительно 0,005 до приблизительно 5% масс. силанизованного коллоидного диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>),  
5 имеющего средний размер частиц от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,04 мкм; от приблизительно 55 до приблизительно 68% масс. частиц силанизованного бариевого алюмофторсиликатного стекла компании BAFG, имеющих средний размер от приблизительно 0,1 до приблизительно 1 мкм; от приблизительно 0,005 до приблизительно 5% масс. флуоресцирующего агента Lumilux Blue LZ (сложный эфир  
10 дигидрокситерефталевой кислоты) и пигментов; от приблизительно 0,005 до приблизительно 3% масс. Lucirin-ТПО (2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида); и от приблизительно 0,005 до приблизительно 3% масс. раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности,  
15 приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%) γ-метакрилоксипропил-триметоксисилана.

### Пример 23

20 Зубоврачебные материалы

Способный к полимеризации композитный зубоврачебный материал готовят, объединяя смесь, содержащую от приблизительно 5 до приблизительно 18% масс. мономера, полученного в соответствии с методикой, описанной в примере 5; от приблизительно 5 до приблизительно 18% масс. мономера NCO (производится компанией  
25 Dentsply Caulk); от приблизительно 10 до приблизительно 22% масс. диметакрилата триэтиленгликоля; от приблизительно 0,5 до приблизительно 10% масс. SR368\* [триакрилат трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата от компании Sartomer]; от приблизительно 0,005 до приблизительно 3% масс. силанизованного коллоидного диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), имеющего средний размер частиц от приблизительно 0,01 до  
30 приблизительно 0,04 мкм; от приблизительно 55 до приблизительно 65% масс. композитного наполнителя из примера 9; от приблизительно 0,005 до приблизительно 3% масс. флуоресцентного агента Lumilux Blue LZ (сложный эфир дигидрокситерефталевой кислоты) и пигментов; приблизительно 0,005 до  
35 приблизительно 3% масс. Lucirin-ТПО (2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид); и от приблизительно 0,005 до приблизительно 3% масс. раствора, способного осуществлять иницирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (ММА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности,  
40 приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%) γ-метакрилоксипропил-триметоксисилана.

### Пример 24

Зубоврачебные материалы

45 Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре 85°C жидкую смесь, содержащую от приблизительно 35 до приблизительно 48% масс. олигомера, полученного в соответствии с методикой, приведенной в примере 1; от приблизительно 35 до приблизительно 48% масс. диметакрилата 7,7,9-триметил-4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диола; от приблизительно 2 до

приблизительно 18% масс. метилметакрилата; от приблизительно 5 до приблизительно 18% масс. увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе силикон-акрилового каучука; от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% масс. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, доступен от компании BASF); от 5  
 5 приблизительно 0,005 до приблизительно 3% масс. раствора, способного осуществлять инициирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (МАА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности,  
 10 приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропил-метоксилана.

#### **Пример 25**

##### **Зубоврачебные материалы**

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при 15  
 температуре 85°C жидкую смесь, содержащую от приблизительно 15 до приблизительно 28% масс. олигомера, полученного в соответствии с методикой, описанной в примере 5; от приблизительно 15 до приблизительно 28% масс. диметакрилата 7,7,9-триметил-4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диола; от приблизительно 30 до  
 20 приблизительно 45% масс. метилметакрилата; от приблизительно 5 до приблизительно 15% масс. увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе силикон-акрилового каучука; от приблизительно 5 до приблизительно 18% масс.  
 полимера D7-99 (производится компанией Dentsply International); от приблизительно 0,005 до приблизительно 3% масс. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, доступен от компании BASF); от приблизительно 0,05 до приблизительно 3% масс.  
 25 раствора, способного осуществлять инициирование под действием света в видимой части спектра, содержащего 5-20% (в частности, приблизительно 13,3%) камфорхинона (CQ), 10-35% (в частности, приблизительно 23,0%) метакриловой кислоты (МАА), 0,05-5% (в частности, приблизительно 1,3%) бутилзамещенного гидрокситолуола (ВНТ), 30-60% (в частности, приблизительно 46%) N,N-диметиламиноэтилнеопентил акрилата  
 30 и 5-30% (в частности, приблизительно 16,3%)  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

#### **Пример 26**

##### **Зубоврачебные материалы**

Воскообразный способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре 75°C жидкую смесь, содержащую от приблизительно 65  
 35 до приблизительно 88% масс. пропоксилата диглицидилового эфира бисфенола А, от приблизительно 20 до приблизительно 38% масс. 1,10 декандиола, 1,0 г гексафторантимоната 4-октилоксифенилиодония (ОРПИ), от приблизительно 0,005 до  
 приблизительно 3% масс. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (Lucirin TPO, изготавливается компанией BASF), от приблизительно 0,005 до приблизительно 3%  
 40 масс. концентратов пигментов.

#### **Пример 27**

##### **Зубоврачебные материалы**

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре окружающей среды жидкую смесь, содержащую от 0 до 50% (в частности,  
 45 от 4 до 45%) олигомера, полученного в соответствии с методикой, приведенной в примере 1; от 40% до 90% (в частности, от 50 до 80%) метилметакрилата (ММА); от 0 до 50% (в частности, от 4 до 45%) различных моно- и полифункциональных (мет) акрилатов; от 0 до 20% (в частности, от 2 до 18%) полимера на основе

полиметилметакрилата; от 0 до 20% (в частности, от 2 до 18%) увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука; от 0 до 60% (в частности, от 5 до 55%) неорганических или композитных наполнителей; от 0 до 10% (в частности, от 1 до 9%) пигментов и других добавок, таких как флуоресцентные агенты и ингибиторы; и от 0,01 до 10% (в частности, от 0,1 до 9%) фотоинициаторов.

#### **Пример 28**

##### **Зубоврачебные материалы**

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре окружающей среды жидкую смесь, содержащую от 0 до 50% (в частности, от 5 до 45%) олигомера, приготовленного в соответствии с методикой, описанной в примере 5; от 40 до 90% (в частности, от 45 до 85%) метилметакрилата (МА); от 0 до 20% (в частности, от 2 до 18%) от полиметилметакрилата; от 0 до 20% (в частности, от 2 до 18%) увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука; от 0 до 50% (в частности, от 5 до 45%) различных моно- и полифункциональных (мет)акрилатов; от 0 до 60% (в частности, от 5 до 55%) органических, неорганических или композитных наполнителей; от 0 до 10% (в частности, от 1 до 9%) пигментов и других добавок, таких как флуоресцентные агенты и ингибиторы; и от 0,01 до 10% (в частности, от 0,1 до 8%) фотоинициаторов.

#### **Пример 29**

##### **Зубоврачебные материалы**

Способный к полимеризации зубоврачебный материал готовят, перемешивая при температуре окружающей среды жидкую смесь, содержащую от 0 до 50% (в частности, от 5 до 45%) SR368\* [триакрилата трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата, от компании Sartomer]; от 40 до 90% (в частности, от 50 до 80%) метилметакрилата (ММА); от 0 до 20% (в частности, от 2 до 18%) полиметилметакрилата; от 0 до 20% (в частности, от 2 до 18%) увеличивающей ударную прочность модифицирующей добавки на основе каучука; от 0 до 50% (в частности, от 5 до 45%) различных моно- и полифункциональных (мет)акрилатов; от 0 до 60% (в частности, от 10 до 50%) органических, неорганических или композитных наполнителей; от 0 до 10% (в частности, от 1 до 9%) пигментов и других добавок, таких как флуоресцентные агенты и ингибиторы; и от 0,01 до 10% (в частности, от 0,1 до 8%) фотоинициаторов.

#### **Пример 30**

##### **Зубоврачебные материалы**

Способный к полимеризации зубоврачебный материал получают, перемешивая при температуре от приблизительно 70°C до приблизительно 100°C (в частности, приблизительно при 85°C) жидкой смеси, содержащей от 0 до 99,5% (в частности, от 10 до 85%, предпочтительно от 20 до 75%) олигомера, приготовленного по методике, приведенной в примере 1; от 0 до 50% (в частности, от 5 до 45%) соединения из примера 2; от 0 до 50% (в частности, от 5 до 45%) соединения из примера 3; от 0 до 80% (в частности, от 20 до 70%) различных моно- и полифункциональных (мет)акрилатов; от 0 до 60% (в частности, от 10 до 50%) органических, неорганических или композитных наполнителей; от 0 до 10% (в частности, от 1 до 9%) пигментов и других добавок, таких как флуоресцентные агенты и ингибиторы; и от 0,01 до 10% (в частности, от 0,1 до 8%) фотоинициаторов.

#### **Пример 31**

##### **Зубоврачебные материалы**

Способный к полимеризации зубоврачебный материал получают, перемешивая при температуре от приблизительно 70°C до приблизительно 100°C (в частности,

приблизительно при 85°С) жидкую смесь, содержащую от 0 до 99,5% (в частности, от 25 до 75%) олигомера, приготовленного в соответствии с методикой, приведенной в примере 1; от 0 до 80% (в частности, от 20 до 70%) различных моно- и полифункциональных (мет)акрилатов; от 0 до 60% (в частности, от 10 до 50%) различных неорганических наполнителей (имеющих средний размер частиц от приблизительно 0,01 до приблизительно 3 мкм или от приблизительно 0,1 до приблизительно 2,5 мкм); от 0 до 60% (в частности, от 10 до 50%) различных композитных или органических наполнителей (имеющих средний размер частиц от приблизительно 1 до приблизительно 100 мкм или от приблизительно 5 до 75 мкм); от 0 до 10% (в частности, от 1 до 9%) пигментов и других добавок, таких как флуоресцентные агенты и ингибиторы; и от 0,01 до 10% (в частности, от 0,1 до 9%) фотоинициаторов.

#### **Пример 32**

##### **Зубоврачебные материалы**

Способный к полимеризации композитный зубоврачебный материал готовят путем перемешивания смеси, содержащей от 0 до 99,5% (в частности, от 25 до 75%) мономера, полученного в соответствии с методикой, описанной в примере 5; от 0 до 80% (в частности, от 20 до 70%) различных моно- и полифункциональных (мет)акрилатов; от 0 до 60% (в частности, от 0 до 45%) различных неорганических наполнителей (имеющих средний размер частиц от приблизительно 0,01 до приблизительно 3 мкм или от приблизительно 0,1 до приблизительно 2,5 мкм); от 0 до 60% (в частности, от 5 до 45%) различных композитных или органических наполнителей (имеющих средний размер частиц от приблизительно 1 до приблизительно 100 мкм или от приблизительно 25 до приблизительно 75 мкм); от 0 до 10% (в частности, от 1 до 8%) пигментов и других добавок, таких как флуоресцентные агенты и ингибиторы; и от 0,01 до 10% (в частности, от 0,1 до 7%) фотоинициаторов.

#### **Пример 33 (Пример возможного использования)**

##### **Изготовление стоматологического материала**

Вещество по примеру 10 с добавлением пигментов загружают в резервуар принтера EnvisionТес и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойного проецируют в жидкую смолу под управлением компьютера. Данный процесс может быть использован для послойного формирования зубного протеза. Указанный процесс приводит к получению искусственных зубов. Изготовленные зубы можно затем последовательно вставить в полости формы. После того, как протез сделан, подвергнут окончательному отверждению, окончательной обработке и полировке, его устанавливают пациенту.

#### **Пример 33А (Пример возможного использования)**

##### **Изготовление стоматологического материала**

Вещество из примера 10А с добавлением пигментов загружают в резервуар, 3D принтера на основе SLA, и пучком лазерного излучения послойно сканируют жидкую смолу под управлением компьютера. Данный процесс может быть использован для послойного формирования зубного протеза. Указанный процесс приводит к получению искусственных зубов, которые можно затем последовательно вставить в полости формы. Если для зубов необходимы дополнительные слои, то можно использовать дополнительные резервуары, в соответствии с вышеуказанным способом. После того, как протез сделан, подвергнут окончательному отверждению, окончательной обработке и полировке, его устанавливают пациенту.

#### **Пример 34 (Пример возможного использования)**

##### **Изготовление стоматологического материала**

Вещества из примера 15 и 16 с добавлением пигментов загружают в два отдельных резервуара принтера Envisiontec, и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют в первую жидкую смолу (пример 16) под управлением компьютера и получают дентиновые части искусственного зуба.

5 Сформированные дентиновые части искусственного зуба удаляются из данной ванны. Промывают растворителем и сушат, а затем полученные дентиновые части погружают во вторую ванну и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (пример 15) под управлением компьютера с тем, чтобы сформировать эмаль поверх дентиновых частей искусственного  
10 зуба. Наконец, искусственный зуб извлекают из ванны, промывают и окончательно отверждают. После полировки и отделки полученный искусственный зуб может быть использован для изготовления зубного протеза и других стоматологических изделий. Указанный способ можно применять для массового производства искусственных зубов и других стоматологических изделий.

15 **Пример 34А** (Пример возможного использования)

Изготовление стоматологического материала

Вещества из примера 15 и 16 с добавлением пигментов загружают в два отдельных резервуара 3D принтера на основе SLA, и пучком лазерного излучения послойно сканируют первую жидкую смолу (пример 16) под управлением компьютера с тем,  
20 чтобы сформировать дентиновые части искусственного зуба. Сформированные дентиновые части искусственного зуба удаляют из данной ванны. Промывают растворителем и сушат, а затем полученные дентиновые части погружают во вторую ванну и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (пример 15) под управлением компьютера с тем,  
25 чтобы сформировать эмаль поверх дентиновых частей искусственного зуба. Наконец, искусственный зуб извлекают из ванны, промывают и окончательно отверждают. После полировки и отделки полученный искусственный зуб может быть использован для изготовления зубного протеза и других стоматологических изделий. Если для зубов необходимы дополнительные слои, то в соответствии с вышеуказанным способом  
30 могут быть использованы дополнительные резервуары. Указанный способ можно применять для массового производства искусственных зубов и других стоматологических изделий.

**Пример 35** (Пример возможного использования)

Изготовление стоматологического материала

35 Вещества из примера 11, 15 и 16 с добавлением пигментов загружают в три отдельных резервуара принтера Envisiontec, и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют в первую жидкую смолу (пример 11) с помощью компьютера с тем, чтобы изготовить основание зубного протеза. Сформированные основания зубных протезов удаляют из ванны. После промывки растворителем и сушки  
40 указанные зубные протезы помещают во вторую ванну и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (пример 16) под управление компьютера, чтобы сформировать дентиновые части искусственных зубов поверх основания зубного протеза. Сформированные зубные протезы с дентиновыми частями удаляют из ванны. После промывки растворителем и  
45 сушки указанные части погружают в третью ванну и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (пример 15) под управлением компьютера с тем, чтобы сформировать эмаль поверх дентиновых частей и получить зубные протезы. Если дополнительные слои необходимы

для оснований зубных протезов или зубов, то дополнительные резервуары могут быть использованы в соответствии с вышеуказанным способом. Наконец, зубные протезы удаляют из ванны, промывают и окончательно отверждают. После того, как протезы изготовлены, их окончательно отверждают, подвергают окончательной обработке и полируют, и зубные протезы устанавливают пациентам.

**Пример 35А** (Пример возможного использования)

Изготовление стоматологического материала

Вещества примеров 10А, 15 и 16 с добавлением пигментов загружают в три отдельных резервуара 3D принтера на основе SLA, и пучком лазерного излучения послойно сканируют первую жидкую смолу (пример 10А) под управлением компьютера, чтобы сформировать основания зубных протезов. Сформированные основания зубных протезов удаляют из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные основания зубных протезов помещают во вторую ванну и пучком лазерного излучения послойно сканируют вторую жидкую смолу (пример 16) под управлением компьютера, чтобы сформировать дентиновые части искусственных зубов поверх основания зубного протеза. Сформированные зубные протезы с дентиновыми частями удаляют из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные части погружают в третью ванну и пучком лазерного излучения послойно сканируют вторую жидкую смолу (пример 15) под управлением компьютера с тем, чтобы сформировать эмаль поверх дентиновых частей и получить зубные протезы. Используя ту же методику, если необходимо, можно сформировать дополнительные слои. Наконец, протезы удаляют из ванны, промывают и окончательно отверждают. После того, как протезы сделаны, прошли окончательное отверждение, окончательную обработку и полировку, зубные протезы устанавливают пациентам.

**Пример 36** (Пример возможного использования)

Изготовление стоматологического материала

Вещества из примеров 18 и 19 (два оттенка) с добавлением пигментов помещают в три отдельных нагреваемых резервуара принтера EnvisionТес, и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют в первую жидкую смолу (пример 18) с помощью компьютера с тем, чтобы изготовить основание зубного протеза. Сформированные основания зубных протезов извлекают из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные зубные протезы погружают во вторую ванну (оттенок дентина по примеру 19), и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (оттенок дентина по примеру 19) с помощью компьютера, получая дентиновые части искусственных зубов поверх основания зубного протеза. Полученные зубные протезы с дентиновыми частями удаляют из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные части погружают в третью ванну, и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (оттенок дентина по примеру 19) с помощью компьютера с тем, чтобы сформировать эмаль поверх дентиновых частей и изготовить зубные протезы. Наконец, протезы удаляют из ванны, промывают и окончательно отверждают. После того, как протезы изготовлены, их окончательно отверждают, подвергают окончательной обработке и полировке, и зубные протезы устанавливают пациентам.

**Пример 36А** (Пример возможного использования)

Изготовление стоматологического материала

Вещества из примеров 18 и 19 (два оттенка) с добавлением пигментов помещают в три отдельных нагреваемых резервуара 3D принтера на основе SLA, и пучком лазерного

излучения послойно сканируют первую жидкую смолу (пример 18) под управлением компьютера, чтобы сформировать основания зубных протезов. Сформированные основания зубных протезов удаляют из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные основания зубных протезов помещают во вторую ванну (оттенок дентина по примеру 19), и последовательные плоскости объемных элементов послойно проецируют, а пучком лазерного излучения сканируют вторую жидкую смолу (оттенок дентина по примеру 19) с помощью компьютера, получая дентиновые части искусственных зубов поверх основания зубного протеза. Сформированные зубные протезы с дентиновыми частями удаляют из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные части погружают в третью ванну и пучком лазерного излучения послойно сканируют вторую жидкую смолу (оттенок дентина по примеру 19) под управлением компьютера, чтобы сформировать эмаль поверх дентиновых частей и получить зубные протезы. Наконец, протезы удаляют из данной ванны, промывают и окончательно отверждают. После того, как протезы сделаны, прошли окончательное отверждение, окончательную обработку и полировку, их устанавливают пациентам.

**Пример 37 (Пример возможного использования)**

**Изготовление стоматологического материала**

Вещества по примеру 22 (эмаль и окрашенный дентин) помещают в два отдельных резервуара (если необходимо, с подогревом) принтера EnvisionTec, и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют в первую жидкую смолу (окрашенный дентин) с помощью компьютера, чтобы изготовить формы коронок. Сформированные части коронок удаляют из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные части коронки погружают во вторую ванну, и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (окрашенный дентин) с помощью компьютера, чтобы изготовить эмаль поверх дентиновых частей, получая готовые коронки. Наконец, коронки удаляют из указанной ванны, промывают и окончательно отверждают. Этот способ может быть использован для массового производства коронок, мостов, искусственных зубов и других стоматологических изделий.

Необязательный герметик может быть нанесен на указанные коронки, а затем его отверждают в устройстве для отверждения светом в течение от 1 до 10 мин. После стадии отверждения получают конечные коронки, которые могут быть скорректированы или с помощью цемента установлены на подготовленный зуб во рту пациента.

**Пример 37А (Пример возможного использования)**

**Изготовление стоматологического материала**

Вещества по примеру 22 (эмаль и окрашенный дентин) помещают в два отдельных резервуара (если необходимо, с подогревом) 3D принтера на основе SLA, и пучком лазерного излучения послойно сканируют первую жидкую смолу (окрашенный дентин) под управлением компьютера, чтобы изготовить формы коронок. Сформированные части коронок удаляют из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные части коронки погружают во вторую ванну, и пучком лазерного излучения послойно сканируют вторую жидкую смолу (окрашенный дентин) с помощью компьютера, чтобы изготовить эмаль поверх дентиновых частей, получая готовые коронки. Наконец, коронки удаляют из указанной ванны, промывают и окончательно отверждают. Этот способ может быть использован для массового производства коронок, мостов, искусственных зубов и других стоматологических изделий.

Необязательный герметик может быть нанесен на указанные коронки, а затем его

отверждают в устройстве для отверждения светом в течение от 1 до 10 мин. После стадии отверждения получают конечные коронки, которые могут быть скорректированы или с помощью цемента установлены на подготовленный зуб во рту пациента.

**Пример 38** (Пример возможного использования)

5 Изготовление стоматологического материала

Вещества из примеров 20 (с добавлением пигментов и красных волокон) и 23 (два оттенка) помещают в три отдельных нагреваемых резервуара принтера EnvisionTec, и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют в первую жидкую смолу (пример 20) под управлением с помощью компьютера, чтобы  
10 получить основания зубных протезов. Сформированные зубные протезы удаляют из указанной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные основания зубных протезов помещают во вторую ванну (оттенок дентина по примеру 23), и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (оттенок дентина по примеру 23) под управлением с помощью  
15 компьютера, чтобы получить дентиновые части искусственных зубов поверх основания зубного протеза. Сформированные зубные протезы с дентиновыми частями удаляют из ванны. После промывки растворителем и сушки указанные части помещают в третью ванну, и последовательные плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют во вторую жидкую смолу (оттенок дентина по примеру 23) под управлением  
20 с помощью компьютера с тем, чтобы сформировать эмаль поверх дентина и получить зубные протезы. Наконец, протезы удаляют из ванны, промывают и окончательно отверждают. После того, как протезы сделаны, их окончательно отверждают, подвергают окончательной обработке и полировке, а затем зубные протезы устанавливают пациентам.

25 **Пример 38А** (Пример возможного использования)

Изготовление стоматологического материала

Вещества из примеров 20 (с добавлением пигментов и красных волокон) и 23 (два оттенка) помещают в три отдельных нагреваемых резервуара 3D принтера на основе SLA, и пучком лазерного излучения послойно сканируют первую жидкую смолу (пример  
30 20) под управлением компьютера с тем, чтобы получить основания зубных протезов. Сформированные основания зубных протезов извлекают из указанной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные основания зубных протезов помещают во вторую ванну (оттенок дентина по примеру 23), и пучком лазерного излучения послойно сканируют вторую жидкую смолу (оттенок дентина по примеру 23) под  
35 управлением компьютера с тем, чтобы сформировать дентиновые части искусственных зубов поверх основания зубного протеза. Сформированные зубные протезы с дентиновыми частями удаляют из данной ванны. После промывки растворителем и сушки указанные детали погружают в третью ванну, и пучком лазерного излучения послойно сканируют вторую жидкую смолу (оттенок дентина по примеру 23) под  
40 управлением компьютера с тем, чтобы нанести эмаль поверх часть дентиновой части зубных протезов. Наконец, протезы удаляют из данной ванны, промывают и окончательно отверждают. После того, как протезы сделаны, их окончательно отверждают, подвергают окончательной обработке и полировке, и зубные протезы устанавливают пациентам.

45 **Пример 39** (Пример возможного использования)

Изготовление слепков с зубов и ортодонтических аппаратов

Такие вещества, как отверждаемые светом и способные к полимеризации эпоксидные смолы (например, вещества из примера 26) и кремнийорганические смолы можно

поместить в отдельные и необязательно нагретые резервуары принтера EnvisionTec и послойно проецировать последовательные плоскости объемных элементов изображения в первую ванну с жидкой смолой под управлением с помощью компьютера с тем, чтобы получить слепки с зубов и ортодонтические аппараты или вспомогательные изделия,

5 используемые при изготовлении или ремонте ортодонтических аппаратов. Сформированные слепки с зубов и ортодонтические аппараты удаляют из указанной ванны. После дополнительной промывки растворителем и сушки указанные слепки с зубов и ортодонтические аппараты помещают в последующие ванн для добавления других слоев (например, окрашенных в разные цвета слоев), и последовательные

10 плоскости объемных элементов изображения послойно проецируют в эти ванны с жидкой смолой под управлением компьютером, чтобы сформировать ортодонтические аппараты. Сформированные слепки с зубов и ортодонтические аппараты удаляют из указанных последующих ванн. Наконец, ортодонтические аппараты после очистки подвергают финишной обработке и передают стоматологу или пациенту.

15 Следует также отметить, что функции или структуры множества компонентов или стадий могут быть объединены в один компонент или стадию, или функции или структуры одной стадии или компонента могут быть разделены на множество стадий или компонентов. Настоящее изобретение предусматривает все указанные комбинации. Если не указано иное, размеры и геометрии различных структур, рассмотренных в

20 данном описании, не ограничивают настоящее изобретение, и возможны другие размеры или геометрические формы. Кроме того, несмотря на то, что отличительные особенности настоящего изобретения могут быть описаны в контексте только одного из проиллюстрированных вариантов осуществления настоящего изобретения, подобный отличительный признак может быть объединен с одним или несколькими другими

25 отличительными признаками других вариантов осуществления настоящего изобретения для любого конкретного применения. Кроме того, из вышеизложенного должно быть понятно, что описание изготовления уникальных структур в данном документе и их функционирование также представляют собой способы в соответствии с настоящим изобретением. Настоящее изобретение также охватывает промежуточные и конечные

30 продукты, образующиеся в результате осуществления способов, указанных в данном описании. Использование терминов "содержащий" или "включающий" также охватывает такие варианты как "состоит практически из" или "состоит из".

Объяснения и иллюстрации, представленные в данном описании, предназначены для того, чтобы ознакомить специалистов в данной области техники с настоящим

35 изобретением, его принципами и его практическим применением. Специалисты в данной области техники могут адаптировать и применить настоящее изобретение в его многочисленных формах, которые наилучшим образом подходят к требованиям конкретного применения. Соответственно, конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, изложенные в данном описании, не следует считать

40 исчерпывающими или ограничивающими настоящее изобретения. Объем настоящего изобретения, таким образом, должен определяться не ссылкой на приведенное выше описание, а должен быть определен ссылкой на прилагаемую формулу изобретения вместе с полным объемом эквивалентов, на которые имеет право указанная формула изобретения. Описания всех статей и ссылок, включая патентные заявки и публикации,

45 для всех целей включено посредством ссылки.

### (57) Формула изобретения

1. Пригодная для печатания смола для изготовления зубного протеза, которая

включает композицию, содержащую:

от 1 до 9 мас.% олигомера на основе продукта взаимодействия гидроксиэтилметакрилата и промежуточного продукта с концевыми изоцианатными группами, полученного из триметил-1,6-диизоцианатогексана и пропоксилата

5 бисфенола-А в присутствии дилаурата дибутилолова,

от 40 до 48 мас.% метилметакрилата (ММА);

от 2 до 10 мас.% полиметилметакрилата (РММА);

от 5 до 10 мас.% различных моно- и полифункциональных (мет)акрилатов;

от 40 до 45 мас.% по меньшей мере одного неорганического наполнителя или  
10 композитного наполнителя;

от 2 до 10 мас.% модификатора ударной прочности со структурой сердцевина/  
оболочка, имеющего сердцевину, содержащую компонент каучука на силикон-акриловой  
основе или компонент каучука на основе бутадиена, и оболочку, которая содержит по  
меньшей мере один термопласт, выбранный из группы, состоящей из поликарбоната,  
15 полистирола, полипропилена, полиэтилентерефталата, поливинилхлорида, полиамида,  
полибутилентерефталата, акрилонитрил-бутадиен-стирольной смолы,  
полиметилметакрилата и любых их комбинаций;

от 1 до 9 мас.% пигментов и

от 0,01 до 9 мас.% фотоинициаторов,

20 в расчёте на 100 мас.% композиции.

2. Смола по п. 1, где по меньшей мере один неорганический наполнитель имеет  
средний размер частиц от приблизительно 0,01 до приблизительно 3 мкм.

3. Смола по п. 1, где по меньшей мере один органический наполнитель имеет средний  
размер частиц от приблизительно 1 до приблизительно 100 мкм.

25 4. Способ изготовления зубного протеза с использованием смолы по п. 1.

5. Способ изготовления зубного протеза, включающий следующие стадии:

а) загрузка способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы по пп.1-3 в виде  
жидкости в ванну для смолы 3D принтера;

б) проецирование последовательных плоскостей пространственных элементов  
30 изображения в указанную жидкую или нагретую смолу с образованием первого слоя  
вещества, которое полимеризуется в твердое вещество;

с) нанесение одного или нескольких последовательных слоев полимеризованного  
вещества до тех пор, пока не образуется образец с заранее заданной формой.

6. Способ по п.5, где 3D принтер представляет собой 3D принтер стереолитографии  
35 или 3D принтер цифрового светопроектора.

7. Способ изготовления зубного протеза, включающий следующие стадии:

а) загрузка способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы по пп.1-3 в виде  
жидкости в ванну для смолы 3D принтера на основе стереолитографии или других  
способов облучения светом;

40 б) использование лазерного пучка или облучения светом для сканирования формы  
каждого слоя в указанной жидкой или нагретой смоле с образованием  
полимеризованного твердого вещества;

с) нанесение одного или нескольких последовательных слоев полимеризованного  
вещества до тех пор, пока не образуется изделие с заранее заданной формой.

45 8. Способ по п.7, где 3D принтер представляет собой 3D принтер стереолитографии  
или 3D принтер цифрового светопроектора.

9. Способ изготовления зубного протеза, включающий следующие стадии:

а) загрузка способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы по пп.1-3 в виде

жидкости в ванну для смолы 3D принтера;

b) проецирование последовательных плоскостей пространственных элементов изображения в указанную жидкую или нагретую смолу с получением первого слоя вещества, которое полимеризуется в твердое вещество;

5 c) нанесение одного или нескольких последовательных слоев полимеризованного вещества до тех пор, пока не образуется изделие с заранее заданной формой;

d) отмывка и/или перенос сформированного изделия в отдельную ванну со смолой, которая имеет другой оттенок или различные физические свойства, с целью послойного формирования дополнительного слоя вещества на поверхности уже сформированного  
10 слоя в соответствии со стадиями от а) до с);

e) необязательно, повторение стадии d) в случае необходимости.

10. Способ по п.9, где 3D принтер представляет собой 3D принтер стереолитографии или 3D принтер цифрового светопроектора.

11. Способ изготовления зубного протеза, включающий следующие стадии:

15 a) загрузка способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы по пп.1-3 в виде жидкости в ванну для смолы 3D принтера;

b) использование лазерного пучка или облучения светом для сканирования формы каждого слоя в указанной жидкой или нагретой смоле с образованием полимеризованного твердого вещества;

20 c) нанесение одного или нескольких последовательных слоев полимеризованного вещества до тех пор, пока не образуется изделие с заранее заданной формой;

d) отмывка и/или перенос сформированного изделия в отдельную ванну со смолой, которая имеет другой оттенок или различные физические свойства, с целью послойного формирования дополнительного слоя веществ на поверхности уже сформированного  
25 слоя в соответствии со стадиями от а) до с);

e) необязательно, повторение стадии d) в случае необходимости.

12. Способ изготовления зубного протеза, который включает следующие стадии:

a) загрузка первой способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы по пп.1-3 в виде жидкости в ванну для смолы 3D принтера;

30 b) загрузка второй способной к полимеризации жидкой смолы или нагретой смолы в виде жидкости во вторую ванну для смолы 3D принтера, при этом вторая способная к полимеризации жидкая смола или нагретая смола отлична от указанной первой способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы;

c) использование лазерного пучка или облучения светом для сканирования формы  
35 по меньшей мере одного слоя указанной первой способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы с получением по меньшей мере первой части первого полимеризованного твердого вещества;

d) использование лазерного пучка или облучения светом для сканирования формы по меньшей мере одного слоя второй способной к полимеризации жидкой смолы или  
40 нагретой смолы с получением по меньшей мере второй части полимеризованного твердого вещества;

e) промывка первой части первого полимеризованного твердого вещества и/или второй части второго полимеризованного твердого вещества с помощью растворителя;

f) получение образца с заранее заданной формой по меньшей мере из одного слоя  
45 первой части полимеризованного твердого вещества и по меньшей мере из одного слоя второй части второго полимеризованного твердого вещества.

13. Способ изготовления зубного протеза, который включает следующие стадии:

a) загрузка первой способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы по пп.1-3

в виде жидкости в ванну для смолы 3D принтера;

b) использование лазерного пучка или облучения светом для сканирования формы по меньшей мере одного слоя указанной первой способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы с получением по меньшей мере первой части первого

5 полимеризованного твердого вещества;

c) нанесение одного или нескольких последовательных слоев указанной первой способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы до тех пор, пока не образуется первый полимеризованный образец с заранее заданной формой;

d) загрузка второй способной к полимеризации жидкой смолы или нагретой смолы 10 в виде жидкости во вторую ванну для смолы 3D принтера, при этом вторая способная к полимеризации жидкая смола или нагретая смола отлична от указанной первой способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы;

e) погружение полученного первого изделия из полимера с заранее заданной формой во вторую способную к полимеризации жидкую смолу или нагретую смолу во вторую 15 ванну для смолы;

f) использование лазерного пучка или облучения светом для сканирования формы первого слоя второй способной к полимеризации жидкой смолы или нагретой смолы с получением по меньшей мере первой части второго полимеризованного твердого вещества на уже сформированном полимеризованном образце с заранее заданной 20 формой;

g) нанесение одного или нескольких последовательных слоев указанной первой способной к полимеризации жидкой или нагретой смолы по пп.1-3 до тех пор, пока не образуется полимеризованный образец с заранее заданной формой.

14. Способ по п. 13, дополнительно включающий стадию промывки первого 25 полученного полимеризованного образца с заранее заданной формой с помощью растворителя перед тем, как его погружают во вторую способную к полимеризации жидкую смолу или нагретую смолу.

15. Способ по п. 13, дополнительно включающий стадию промывки готового полимеризованного образца с заранее заданной формой с помощью растворителя.

30 16. Способ по п. 13, в котором на стадиях с использованием лазерного пучка или облучения светом полученный первый полимеризованный образец с заранее заданной формой, полученный второй полимеризованный образец с заранее заданной формой или оба образца частично отверждают.

17. Способ по п. 16, дополнительно включающий стадию полного отверждения 35 частично отвержденного полимеризованного образца с заранее заданной формой.

18. Способ по п. 13, где:

(i) указанный способ дополнительно включает стадию промывки первого полимеризованного образца с заранее заданной формой с помощью растворителя перед тем, как его погружают во вторую способную к полимеризации жидкую смолу или 40 нагретую смолу;

(ii) указанный способ дополнительно включает стадию промывки полученного конечного полимеризованного образца с заранее заданной формой с помощью растворителя;

(iii) где на стадиях с использованием лазерного пучка или облучения светом 45 полученный первый полимеризованный образец с заранее заданной формой, полученный второй полимеризованный образец с заранее заданной формой или оба образца частично отверждают;

(iv) указанный способ дополнительно включает стадию полного отверждения

полученного частично отвержденного полимеризованного образца с заранее заданной формой.

5

10

15

20

25

30

35

40

45