

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 237**

51 Int. Cl.:

A61K 6/893 (2010.01)

A61K 6/887 (2010.01)

A61K 6/17 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2018** **E 18215764 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2022** **EP 3669853**

54 Título: **Composiciones para la fabricación de piezas de trabajo dentales resistentes a la fractura mediante estereolitografía**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2022

73 Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)
Bendererstrasse 2
9494 Schaan, LI

72 Inventor/es:

RIST, KAI

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

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

ES 2 913 237 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones para la fabricación de piezas de trabajo dentales resistentes a la fractura mediante estereolitografía

5 La presente invención se refiere a composiciones que son particularmente adecuadas como material dental para la fabricación de piezas de trabajo dentales, en particular de dispositivos ortodóncicos, mediante procesos de producción generativa tales como, por ejemplo, estereolitografía.

10 Las maloclusiones dentales se pueden corregir no solo con procedimientos de ortodoncia maxilar clásicos, por ejemplo mediante apliques ortodóncicos cerámicos, sino también mediante aparatos ortodóncicos. Por ejemplo, la corrección de maloclusión dental con férulas de plástico transparentes, los denominados alineadores, se conoce desde la década de 1940. Los alineadores transparentes cubren completamente los dientes y se deben portar 22 horas del día, quitándose solo para cepillarse los dientes o comer y beber. A menudo también forman parte del tratamiento elementos de anclaje en los dientes, los denominados attaches, que permiten que los alineadores apliquen fuerza a los dientes. Mediante los attaches se pueden llevar a cabo movimientos dentales tridimensionales controlados, tales como, por ejemplo, los necesarios para la intrusión y la extrusión o para la desrotación de dientes redondos tales como caninos o premolares. También se recomienda a menudo una férula, el llamado posicionador, para el ajuste fino óptimo de los dientes en la última fase del tratamiento con correctores fijos. Para la producción de posicionadores y alineadores se fabrican convencionalmente modelos de yeso de ambos maxilares y cada diente individual se separa del modelo. A continuación, los dientes se vuelven a colocar en la posición óptima en cera, se revisten con silicona y se curan en un horno especial.

25 Al igual que otros materiales de tecnología dental, los aparatos ortodóncicos también deben cumplir determinados requisitos con respecto a sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, en férulas ortodóncicas, alineadores, attaches para alineadores, posicionadores que portan attaches para alineadores, férulas de mordida (*splints*), férulas de transferencia, plantillas de perforación, materiales de prótesis, dientes protésicos, cuerpos de prueba, es decir, una prótesis impresa en una sola pieza y en un color con dientes para probar y comprobar el ajuste, y prótesis dentales es ventajosa, o incluso necesaria, una alta resistencia a la fractura. Cuando se usan, dichas piezas de trabajo deben resistir la deformación sin romperse. En general, para todos los materiales mencionados, una alta resistencia mecánica es simultáneamente una ventaja. Los posicionadores que portan attaches para alineadores se sujetan, por ejemplo, sobre los dientes, por lo que los posicionadores deben deformarse sin romperse. Dado que los posicionadores y los attaches deben fabricarse del mismo material debido al proceso, este material también debe cumplir simultáneamente los requisitos impuestos al attaché, es decir, presentar un módulo de flexión suficientemente alto y una resistencia a la flexión suficientemente alta.

35 Para el empleo de procedimientos de fabricación asistidos por ordenador, también sería deseable que dichos materiales pudieran procesarse mediante procesos generativos. Dichos procedimientos generativos, que también se resumen a menudo bajo el término "prototipado rápido" (RP), se han utilizado cada vez en los últimos tiempos para la fabricación de piezas de trabajo dentales. Por los mismos se entiende procedimientos de fabricación en los que los modelos o componentes tridimensionales se fabrican en capas o de forma continua a partir de datos de diseño asistidos por ordenador (datos CAD) (A. Gebhardt, Vision of Rapid Prototyping, Ber. DGK 83 (2006) 7-12). Estos son procedimientos tales como, por ejemplo, estereolitografía (SL), sinterización selectiva por láser (SLS), impresión 3D, modelado por deposición fundida (FDM), impresión por chorro de tinta (IJP), trazado 3D, modelado por chorro múltiple (MJM), fabricación de formas libres sólidas (SFF), fabricación de objetos laminados (LOM), formación de polvo por láser (LPF), con los que también se pueden producir modelos, componentes o piezas moldeadas de forma económica en series pequeñas (A. Gebhardt, Generative Fertigungsverfahren, 3.^a edición, Carl Hanser Verlag, Múnich 2007, 77 y siguientes). En la estereolitografía, una pieza moldeada se construye capa por capa a partir de una resina monomérica líquida y curable basándose en datos CAD (A. Beil, Fertigung von Mikro-Bauteilen mittels Stereolithographie, Düsseldorf 2002, VDI-Verlag 3 y siguientes).

50 El documento DE 199 07 957 A1 describe composiciones pigmentadas que contienen (met)acrilatos de poliol y que se utilizan, en particular, como formulaciones de lacado blancas.

55 El documento WO 2020/005413 A1 describe procedimientos de fabricación generativa para productos de ortopedia maxilar. Las composiciones polimerizables utilizadas contienen oligómeros de (met)acrilato de poliuretano.

Para ello, es preceptivo que estos materiales sean fotocurables y que presenten también una baja viscosidad, ya que de lo contrario no se pueden procesar fácilmente en dispositivos simples sin calefacción ni rasqueta.

60 Especialmente para férulas y attaches para alineadores, es particularmente deseable además un color propio lo más reducido posible en combinación, simultáneamente, con una alta transparencia de las piezas de trabajo terminadas.

65 Por lo tanto, la invención tiene por objeto proporcionar materiales que cumplan con los requisitos anteriores. En particular, los materiales deben ser fotocurables y presentar una baja viscosidad para que puedan procesarse en un procedimiento de fabricación generativa, en particular mediante una impresora estereolitográfica. Además, los

materiales curados deben presentar una alta resistencia a la fractura, en particular un alargamiento de las fibras marginales elevado, y simultáneamente una alta resistencia a la flexión y un módulo de flexión elevado y caracterizarse por un color propio reducido y una alta transparencia.

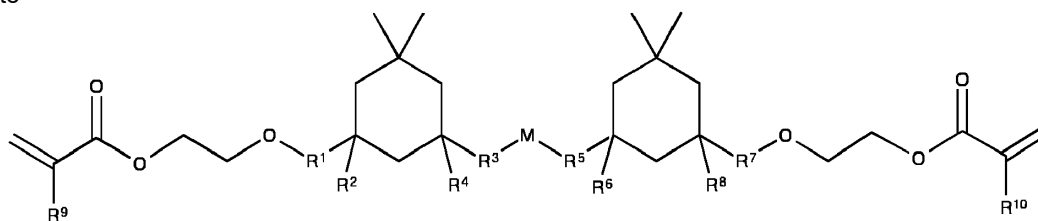
- 5 Según la invención, este objeto se logra mediante composiciones polimerizables según la reivindicación 1, que contienen (a) por lo menos un oligómero polimerizable por radicales, (b) por lo menos un monómero polimerizable por radicales y (c) por lo menos un iniciador para la polimerización por radicales.

10 Las composiciones según la invención se caracterizan por que el oligómero polimerizable por radicales (a) se selecciona de entre el grupo descrito a continuación que consiste en oligómeros (a1) a (a6) y mezclas de los mismos, y el monómero polimerizable por radicales (b) es polifuncional.

15 En una primera forma de realización preferida, las composiciones según la invención se caracterizan por que el oligómero (a) polimerizable por radicales es un oligómero (a1) que se obtiene por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3, 5,5-trimetilciclohexano, ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol.

20 El oligómero (a1) presenta preferentemente una estructura lineal, estando formados cada uno de los dos extremos de la cadena por unidades de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, de modo que hay disponibles 2 grupos acrilato o metacrilato libres por oligómero para la polimerización por radicales con el monómero polifuncional (b) y, dado el caso, otros componentes. Además, se prefiere que los grupos hidroxilo de los dos restos (met)acrilato de 2-hidroxietilo extremos apunten hacia el centro de la cadena y cada uno forme un enlace de uretano con uno de los dos grupos ciano de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano. El otro grupo ciano respectivo del 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano forma un enlace de uretano con grupos hidroxilo de un segmento ubicado en mitad de la cadena, pudiendo obtenerse el segmento ubicado en mitad de la cadena mediante polimerización de ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol o mediante polimerización de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol.

30 En una forma de realización preferida, el oligómero (a1) puede representarse mediante la fórmula estructural (I) siguiente



(I)

en la que

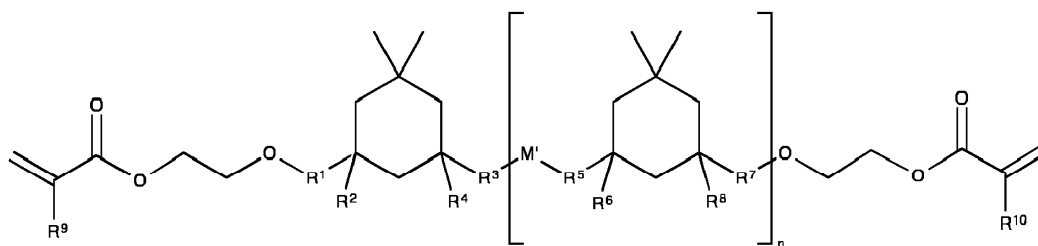
- 35 R^1 y R^5 son en cada caso $-C(=O)-NH-$ o $-C(=O)-NH-CH_2-$,
 R^3 y R^7 son en cada caso $-NH-C(=O)-$ o $CH_2-NH-C(=O)-$,
 R^2 , R^4 , R^6 y R^8 son en cada caso H o CH_3 ,
 R^9 y R^{10} son en cada caso H o CH_3 ,

en la que,

- 40 si R^1 es $-C(=O)-NH-$ entonces R^2 es H, R^3 es $-CH_2-NH-C(=O)-$ y R^4 es CH_3 , y
 si R^1 es $-C(=O)-NH-CH_2-$, entonces R^2 es CH_3 , R^3 es $-NH-C(=O)-$ y R^4 es H,
 en la que R^1 , R^3 , R^5 y R^7 están incorporados de izquierda a derecha en la cadena de la estructura (I), y

- 45 M es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse mediante polimerización de ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol o por polimerización de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol.

Preferentemente, el oligómero (a1) puede representarse mediante la fórmula estructural (II) siguiente



(II)

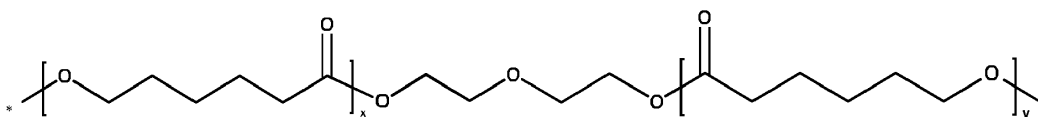
en la que

R¹ a R¹⁰ tienen los significados anteriores,

M' es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de ε-caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol, y

n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 7, de forma particularmente preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo, de 1 a 4 o de 2 a 3 y en particular 1 o 2 y de forma muy particularmente preferida 1.

En una forma de realización, el segmento ubicado en mitad de la cadena M' en la fórmula (II) anterior está representado por la fórmula estructural (III).



(III),

en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma más preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo, de 2 a 3, e

y es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma más preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo, de 2 a 3.

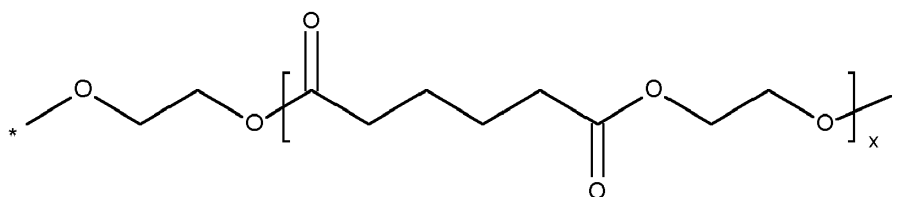
A este respecto, se prefiere particularmente que R⁹ y R¹⁰ tengan en cada caso el mismo significado. En particular, R⁹ y R¹⁰ son ambos H de tal forma que el oligómero (a1) se selecciona de entre el grupo que consiste en oligómeros que pueden obtenerse por polimerización de acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ε-caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol.

En una segunda forma de realización, el oligómero (a) es un oligómero (a2) que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ácido adípico y etilenglicol.

En una forma de realización preferida, el oligómero (a2) se puede representar mediante la fórmula estructural (I) anterior, en la que R¹ a R¹⁰ tienen el significado anterior y M es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de ácido adípico y etilenglicol o por polimerización de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ácido adípico y etilenglicol.

Preferentemente, el oligómero (a2) se puede representar mediante la fórmula estructural (II) anterior, en la que R¹ a R¹⁰ tienen los significados anteriores y M' es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de ácido adípico y etilenglicol y n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 7, de forma particularmente preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo, de 1 a 4 o de 2 a 3, y en particular 1 o 2 y de forma muy particularmente preferida 1.

En una forma de realización del oligómero (a2), el segmento ubicado en mitad de la cadena M' en la fórmula (II) anterior está representado por la fórmula estructural (IV).



(IV),

en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma particularmente preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo, de 2 a 4.

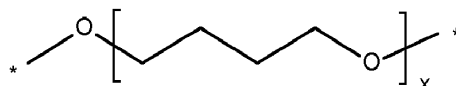
A este respecto, se prefiere particularmente que R⁹ y R¹⁰ tengan en cada caso el mismo significado. En particular, R⁹ y R¹⁰ son ambos H, de tal forma que el oligómero (a2) se selecciona de entre el grupo que consiste en oligómeros que pueden obtenerse por polimerización de acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ácido adípico y etilenglicol.

En una tercera forma de realización, el oligómero (a) es un oligómero (a3) que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y tetrahydrofurano.

En una forma de realización preferida, el oligómero (a3) se puede representar mediante la fórmula estructural (I) anterior, en la que R¹ a R¹⁰ tienen el significado anterior y M es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de tetrahydrofurano o por polimerización de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y tetrahydrofurano.

Preferentemente, el oligómero (a3) se puede representar mediante la fórmula estructural (II) anterior en la que R¹ a R¹⁰ tienen los significados anteriores y M' es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de tetrahydrofurano y n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 7, de forma particularmente preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo, de 1 a 4 o de 2 a 3, y en particular 1 o 2 y de forma muy particularmente preferida 1.

En una forma de realización del oligómero (a3), el segmento ubicado en mitad de la cadena M' de la fórmula (II) anterior está representado por la fórmula estructural (V).



(V),

en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma particularmente preferida de 5 a 15, tal como, por ejemplo, de 8 a 12.

A este respecto, se prefiere particularmente que R⁹ y R¹⁰ tengan en cada caso el mismo significado. En particular, R⁹ y R¹⁰ son ambos H, de tal forma que el oligómero (a3) se selecciona de entre el grupo que consiste en oligómeros que pueden obtenerse por polimerización de acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y tetrahydrofurano. Alternativamente, R⁹ y R¹⁰ son ambos CH₃, de tal forma que el oligómero (a3) se selecciona de entre el grupo formado por oligómeros que pueden obtenerse por polimerización de metacrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y tetrahydrofurano.

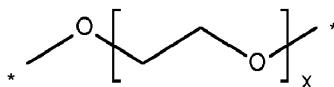
En una cuarta forma de realización, el oligómero (a) es un oligómero (a4) que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y etilenglicol.

En una forma de realización preferida, el oligómero (a4) se puede representar mediante la fórmula estructural (I) anterior, en la que R¹ a R¹⁰ tienen el significado anterior y M es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de etilenglicol o por polimerización de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y etilenglicol.

Preferentemente, el oligómero (a4) se puede representar mediante la fórmula estructural (II) anterior, en la que R¹ a R¹⁰ tienen los significados anteriores y M' es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de etilenglicol y n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 7, de forma particularmente preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo, de 1 a 4 o de 2 a 3, y en particular 1 o 2 y de forma muy particularmente preferida 1.

En una forma de realización del oligómero (a4), el segmento ubicado en mitad de la cadena M' está representado

en la fórmula (II) anterior por la fórmula estructural (VI).



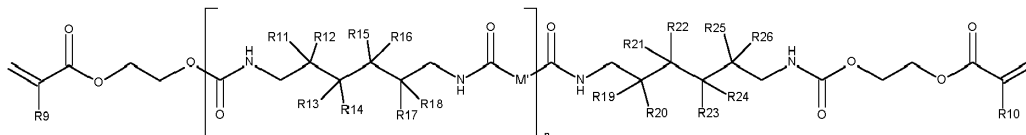
(VI) ,

5 en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma particularmente preferida de 5 a 15, tal como, por ejemplo, de 6 a 11, tal como, por ejemplo, de 7 a 10.

10 A este respecto, se prefiere particularmente que R⁹ y R¹⁰ tengan cada uno el mismo significado. En particular, R⁹ y R¹⁰ son ambos -CH₃, de tal forma que el oligómero (a4) se selecciona de entre el grupo que consiste en oligómeros que pueden obtenerse por polimerización de metacrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y etilenglicol.

15 En una quinta forma de realización, el oligómero (a) es un oligómero (a5) que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexanodiol y etilenglicol.

En una forma de realización preferida, el oligómero (a5) puede estar representado por la siguiente fórmula estructural (VII)



(VII)

20 en la que

R⁹ y R¹⁰ presentan el significado anterior,
R¹¹ a R²⁶ son H o CH₃,

25 en la que

o bien R¹¹, R¹² y R¹⁵ son CH₃ y R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ son H
o bien R¹³, R¹⁷ y R¹⁸ son CH₃ y R¹¹, R¹², R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ son H,

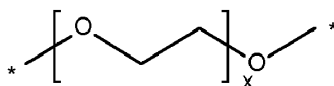
30 y

o bien R¹⁹, R²⁰ y R²³ son CH₃ y R²¹, R²², R²⁴, R²⁵ y R²⁶ son H
o bien R²¹, R²⁵ y R²⁶ son CH₃ y R¹⁹, R²⁰, R²², R²³ y R²⁴ son H,

35 M' es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de etilenglicol, y

n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 7, de forma particularmente preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo de 1 a 4 o de 2 a 3, y en particular 1 o 2.

40 En una forma de realización del oligómero (a5), el segmento ubicado en mitad de la cadena M' en la fórmula (VII) anterior está representado por la fórmula estructural (VIII).



(VIII) ,

45 en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma particularmente preferida de 5 a 15, tal como, por ejemplo, de 6 a 11, tal como, por ejemplo, de 6 a 9.

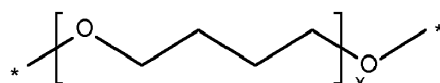
50 A este respecto, se prefiere particularmente que R⁹ y R¹⁰ tengan en cada caso el mismo significado. En particular, R⁹ y R¹⁰ son ambos -CH₃, de tal forma que el oligómero (a5) se selecciona de entre el grupo que consiste en oligómeros que pueden obtenerse por polimerización de metacrilato de 2-hidroxietilo, diisocianato de 2,2,4-

trimetilhexanodiol y etilenglicol.

En una sexta forma de realización, el oligómero (a) es un oligómero (a6) que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexanodiol y tetrahidrofurano.

En una forma de realización preferida, el oligómero (a6) se puede representar mediante la fórmula estructural (VII) anterior en la que R^9 a R^{26} tienen el significado anterior, M' es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de tetrahidrofurano, y n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 7, de forma particularmente preferida de 1 a 5, tal como, por ejemplo, de 1 a 4 o de 2 a 3, y en particular 1 o 2.

En una forma de realización del oligómero (a6), el segmento ubicado en mitad de la cadena M' en la fórmula (VII) anterior está representado por la fórmula estructural (IX).



(IX),

en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma particularmente preferida de 5 a 15, tal como, por ejemplo, de 7 a 12, tal como, por ejemplo, de 8 a 11.

A este respecto, se prefiere particularmente que R^9 y R^{10} tengan en cada caso el mismo significado. En particular, R^9 y R^{10} son ambos $-CH_3$, de tal forma que el oligómero (a6) se selecciona de entre el grupo que consiste en oligómeros que pueden obtenerse por polimerización de metacrilato de 2-hidroxietilo, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexanodiol y tetrahidrofurano.

La composición según la invención contiene preferentemente el oligómero (a1) descrito anteriormente como oligómero (a).

El oligómero (a) polimerizable por radicales presenta preferentemente una masa molar (expresada como promedio en número M_n , que, en particular en el caso de oligómeros de poliéster-uretano, se puede calcular mediante el índice de hidroxilo del poliésterdiol utilizado en la síntesis y las masas molares del isocianato y el (met)acrilato utilizados para la síntesis) de más de 500 g/mol, en particular de 500 a 10000 g/mol, tal como, por ejemplo, de 500 a 8000 g/mol o de 1000 a 7000 g/mol o de 1000 a 5000 g/mol, de forma particularmente preferida de 500 a 3000 g/mol, tal como, por ejemplo, de 1200 a 2500 g/mol. Además, se prefiere que el oligómero polimerizable por radicales (a) presente una viscosidad de 5 a 150, preferentemente de 10 a 50, en particular de 20 a 25 Pas, medida mediante viscosimetría rotacional a 50°C.

El oligómero polimerizable por radicales (a) está preferentemente presente en una cantidad comprendida entre el 25 y el 60% en peso, de forma más preferida entre el 30 y el 55% en peso, tal como, por ejemplo, entre el 32 y el 50% en peso, con respecto al peso total de la composición. Si la composición de la presente invención contiene una carga (f) tal como se describe a continuación, la cantidad del oligómero polimerizable por radicales (a) está comprendida preferentemente entre el 38 y el 42% en peso. Si la composición según la invención no contiene ninguna carga, la cantidad de oligómero polimerizable por radicales (a) está comprendida preferentemente entre el 40 y el 55% en peso, en particular entre el 45 y el 50% en peso.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el uso de un oligómero (a) descrito anteriormente en combinación con un monómero polifuncional (b) y un iniciador (c) proporciona composiciones que son fotopolimerizables y de baja viscosidad, de modo que pueden procesarse utilizando procedimientos estereolitográficos, y las composiciones curadas presentan una alta resistencia a la fractura, en particular un alargamiento de las fibras marginales elevado, con simultáneamente una alta resistencia a la flexión y un alto módulo de flexión. Por lo tanto, las composiciones según la invención son extraordinariamente adecuadas como material dental, en particular para la producción de dispositivos ortodóncicos tales como alineadores, attaches para alineadores y posicionadores.

Las composiciones según la invención contienen como componente (b) un monómero polifuncional polimerizable por radicales. Por monómeros polifuncionales se entiende compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 6, tal como, por ejemplo, de 2 a 3 o de 2 a 4 grupos polimerizables por radicales. El monómero polifuncional (b) presenta preferentemente (met)acrilatos y/o (met)acrilamidas como grupos polimerizables por radicales.

Monómeros polifuncionales (b) particularmente adecuados son derivados del ácido (met)acrílico seleccionados de entre el grupo que consiste en di(met)acrilato de bisfenol A, bis-G(M)A (un producto de adición de ácido (met)acrílico y bisfenol A diglicidil éter), di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, di(met)acrilato de bisfenol A con 3 grupos etoxi (SR-348c = metacrilato; SR-349 = acrilato, empresa Sartomer) o 2 grupos etoxi (SR-348L = metacrilato, empresa Sartomer), 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UD(M)A (un producto de adición de (met)acrilato de 2-hidroxietilo y 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexametileno-1,6-diisocianato),

di(met)acrilato de di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- o hepta-etilenglicol, di(met)acrilato de di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- o hepta-propilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado o propoxilado, por ejemplo triacrilato de trimetilolpropano propoxilado tres veces (Sartomer SR-492) y diacrilato de tripropilenglicol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di- y tri(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA), di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de epoxi, (met)acrilatos de uretano, di(met)acrilato de triclodecadodimetanol, N,N-dimetacrilamida, pirrolidonas reticulantes tales como 1,6-bis-(3-vinil-2-pirrolidonil)hexano, bisacrilamidas tales como metilen- o etilenbisacrilamida y bis(met)acrilamidas tales como N,N'-dietil-1,3-bis-(acrilamido)propano, 1,3-bis(metacrilamido)propano, 1,4-bis(acrilamido)butano o 1,4-bis(acrilolil)piperazina.

Se prefieren particularmente los acrilatos y metacrilatos difuncionales y trifuncionales con un peso molecular < 1000 g/mol, tales como, por ejemplo, 1,3-dimetacrilato-2-acetato de glicerina, uretanodiacrilatos alifáticos, éster de HEA de ácido ftálico (Photomer 4173), éster de di-di-HEA de ácido piromelítico (HEA = acrilato de 2-hidroxietilo), bis-G(M)A (un producto de adición de ácido (met)acrílico y bisfenol A diglicidil éter), 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UD(M)A, di(met)acrilato de trietilenglicol (TEGD(M)A), (met)acrilato de 2-fenoxietilo (acrilato SR339C, empresa Sartomer/Arkema), dimetacrilato de triclodecadodimetanol (CAS 43048-08-4) y el reticulante FLKP, es decir, el producto de reacción de bis(2-metilacrilato) de 1,3-fenilenbis(propano-2,2-diilcarbamoiloxietano-2,1-diilo) (CAS 178884-91-1), metacrilato de 2-[[2-{[2-metacrilolilo]etoxi]carbonil]amino]propan-2-il]fenil]propan-2-il]carbamoil]oxi]propilo (CAS 1219495-43-8) y bis(2-metilacrilato) de 1,3-fenilenbis(propano-2,2-moiloilpropano-2,1-diilo) (CAS 138393-21-2). Estos monómeros se caracterizan por una alta reactividad, alta conversión de dobles enlaces, buenas propiedades mecánicas, baja contracción de polimerización y viscosidad relativamente reducida. Son particularmente preferidas aquellas composiciones que, como componente (b), contienen UDMA, TEGDMA, bis-GMA, acrilato de 2-fenoxietilo (SR339C, empresa Sartomer/Arkema), 1,3-dimetacrilato-2-acetato de glicerina o una mezcla de los mismos, en particular una mezcla de UDMA, TEGDMA y acrilato de 2-fenoxietilo o preferentemente una mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA o una mezcla de UDMA y TEGDMA o una mezcla de UDMA, TEGDMA, bis-GMA y 1,3-dimetacrilato-2-acetato de glicerina.

El uso de monómeros polifuncionales (b) que presentan grupos polares, tales como, por ejemplo, grupos OH, grupos amida, grupos uretano y/o grupos urea, se ha demostrado que es particularmente ventajoso. Se cree que dichos grupos polares pueden dar lugar a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, por lo que no reducen demasiado la resistencia a la fractura de la composición curada.

El monómero polifuncional polimerizable por radicales (b) o una de sus mezclas está presente, con respecto al peso total de la composición según la invención, preferentemente en una cantidad comprendida entre el 30 y el 65% en peso, en particular entre el 30 y el 60% en peso, tal como, por ejemplo, entre el 35 y el 50% en peso, de forma particularmente preferida entre el 38 y el 45% en peso, en particular entre el 38 y el 41% en peso.

Además del oligómero polimerizable por radicales (a) y el monómero polifuncional polimerizable por radicales (b), la composición según la invención puede contener opcionalmente uno o varios monómeros monofuncionales (d). Monómeros monofuncionales (d) particularmente adecuados son (met)acrilatos monofuncionales, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E) y metacrilato de dicitlopentanilo (N° CAS 34759-34-7). La composición según la invención contiene de forma particularmente preferida metacrilato de dicitlopentanilo y/o metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E) como monómero monofuncional (d).

El monómero monofuncional (d) está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0 y el 15% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0 y el 10% en peso, en particular entre el 5 y el 10% en peso o entre el 7 y el 9% en peso, con respecto al peso total de la composición según la invención.

Determinadas propiedades de los materiales antes y después del curado pueden verse influenciadas por una combinación específica de los monómeros. Por ejemplo, en el caso de mezclas de monómeros monofuncionales y bifuncionales, la viscosidad y la reactividad disminuyen con el contenido de monómeros monofuncionales. Las mezclas de monómeros difuncionales y trifuncionales presentan una mayor reactividad, aumentando la reactividad con el contenido de monómero trifuncional. Sin embargo, el contenido de monómero trifuncional también hace que la composición curada sea más quebradiza. La reactividad y la viscosidad de la composición sin curar, así como la contracción de polimerización, también se determinan por la masa molar de los monómeros, disminuyendo la contracción de polimerización al aumentar la masa molar, a la vez que aumenta la viscosidad.

Por el contrario, no se conocen normas generales para combinaciones de oligómeros (a) y monómeros (b) o combinaciones de oligómeros (a), monómeros (b) y monómeros (d). Más bien, los presentes inventores encontraron sorprendentemente que el uso del oligómero específico (a) en combinación con monómeros polifuncionales, en particular en combinación con una mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA como monómero (b) y dado el caso metacrilato de dicitlopentanilo como monómero (d) proporciona materiales con propiedades particularmente favorables, concretamente composiciones que pueden procesarse utilizando procedimientos

estereolitográficos sencillos, que presentan una alta resistencia a la fractura después del curado, en particular un alargamiento de las fibras marginales elevado, con simultáneamente una resistencia a la flexión elevada y un alto módulo de flexión, y que también se caracterizan por un color propio reducido y una alta transparencia.

- 5 Fotoiniciadores (c) adecuados para iniciar la fotopolimerización por radicales son benzofenona, benzoína y sus derivados o α -dicetonas o sus derivados, tales como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. Preferentemente se utiliza canforquinona (CQ) y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y de forma muy particularmente preferida α -dicetonas en combinación con aminas como agentes reductores, tales como, por ejemplo, éster de ácido 4-(dimetilamino)benzoico (EDMAB), metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim-
10 xilidina o trietanolamina. Más preferidos son dietiltioxanteno (DETX, CAS 82799-44-8) e isopropiltioxantona (ITX, CAS 75081-21-9), ambos preferentemente en combinación con 4-(dimetilamino)benzoato de etilo (EMBO, N° CAS 10287-53-3). También se prefieren benzoato de [1-(4-fenilsulfanilbenzoi)heptilidenamino] (Irgacure OXE 01) y acetato de [1-(9-etil-6-(2-metilbenzoi)carbazol-3-il)etilidenamino] (Irgacure OXE 02).
- 15 También son fotoiniciadores particularmente preferidos los fotoiniciadores Norrish de tipo I, principalmente óxidos de monoacil- o bisacilfosfina, tales como, por ejemplo, óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (N° CAS 75980-60-8), y en particular compuestos de monoaciltrialquil- o diacildialquil- o tetraacilgermanio, tales como, por ejemplo, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio (MBDEGe), tetraquis(4-etoxibenzoil)germanio o tetraquis(4-propoxibenzoil)germanio, o compuestos de acilestaño tales como
20 monoacilestannano, diacilestannano, triacilestannano o tetraacilestannano, tales como, por ejemplo, benzoiltrifenilestaño. Otros compuestos de acilgermanio preferidos se describen en el documento EP 3 150 641 A1 y otros compuestos de acilestaño preferidos se describen en el documento EP 3 293 215 A1. También se pueden utilizar ventajosamente mezclas de los diferentes fotoiniciadores, tales como, por ejemplo, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio en combinación con canforquinona y 4-éster etílico de ácido dimetilaminobenzoico.
- 25 Son muy particularmente preferidos la canforquinona (N° CAS 10373-78-1) en combinación con 4-(dimetilamino)benzoato de etilo (EMBO, N° CAS 10287-53-3) y óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina (Irgacure 819, CAS 162881-26-7), óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (TPO, N° CAS 75980-60-8), 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona (Irgacure 369, N° CAS 119313-12-1), 1-butanona-2-(dimetilamino)-2-(4-metilfenil)metil-1-4-(4-morfolinil)fenilo (Irgacure 379, No CAS. 119344-86-4) y más particularmente bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio (MBDEGe; Ivocerin), tetraquis(4-etoxibenzoil)germanio o tetraquis(4-propoxibenzoil)germanio. En particular, los fotoiniciadores preferidos son aquellos que presentan solo un color propio muy bajo o pierden su color cuando se irradian con luz, por ejemplo, en el proceso de impresión
30 estereolitográfica o en el proceso de postemplado.
- 35 La composición según la invención contiene el fotoiniciador (c) preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, tal como, por ejemplo, entre el 0,8 y el 1,3% en peso.
- 40 Además de los componentes mencionados anteriormente, las composiciones según la invención pueden contener ventajosamente otros aditivos. Por ejemplo, se prefieren para uso estereolitográfico composiciones que contienen por lo menos un absorbente UV (e).
- 45 El absorbente UV sirve para reducir la profundidad de penetración de la luz y por lo tanto la profundidad de polimerización durante el curado fotoinducido de la composición según la invención. Esto ha demostrado ser particularmente ventajoso en aplicaciones estereolitográficas, ya que en la estereolitografía solo se curan capas finas. Por lo tanto, mediante el uso de un absorbente UV se puede mejorar la precisión en los procesos estereolitográficos. Además, los absorbentes UV también se pueden añadir como colorantes con fines estéticos.
- 50 Como absorbentes UV o los denominados agentes colorantes se prefieren colorantes y pigmentos orgánicos, en particular colorantes azoicos, colorantes de carbonilo, colorantes de cianina, azometinas y metinas, ftalocianinas y dioxazinas. Son particularmente preferidos los colorantes que son solubles en los materiales, en particular los colorantes azoicos. Los pigmentos inorgánicos y, en particular, orgánicos, que se pueden dispersar fácilmente en los materiales, también son adecuados como colorantes. Se prefieren los pigmentos azoicos y los pigmentos no
55 azoicos. Son especialmente adecuados, por ejemplo, absorbentes UV a base de benzotriazol, benzofenona o triazinas. Ejemplos de absorbentes UV preferidos son 2,2'-metilenbis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol] (N° CAS 103597-45-1), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona (N° CAS 131-55-5), 2-terc-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol (bumetrizol; N° CAS. 3896-11-5), 2,2'-benceno-1,4-diilbis(4h-3,1-benzoxazin-4-ona) (N° CAS 18600-59-4), 2-(4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il)-5-(octiloxi)-fenol (N° CAS 2725-22-6), 2-(2-hidroxil-5-metilfenil)benzotriazol (N° CAS 2440-22-4), 2-(2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol (N° CAS 23328-53-2), 2-(2'-hidroxil-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol (N° CAS 3864-99-1), 2,2'-dihidroxil-4-metoxibenzofenona (N° CAS 131-53-3) y 2,2'-dihidroxil-4,4'-dimetoxibenzofenona (N° CAS 131-54-4).
- 60 También son adecuados los denominados Hindered Amine Light Stabilizers (fotoestabilizantes de amina impedida) tales como sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) (N° CAS 41556-26-7), 1,2,2,6,6-pentametil-4-

piperidilsebacato de metilo (N° CAS 82919-37-7), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (N° CAS 129757-67-1) y malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]butilo (N° CAS 63843-89-0). Ejemplos de otros denominados fotoestabilizantes de amina impedida adecuados comprenden compuestos con el N° CAS 52829-07-9, N° CAS 124172-53-8, N° CAS 65447-77-0, N° CAS 167078-06-0, N° CAS 106990-43-6, N° CAS 70624-18-9, N° CAS 82451-48-7, N° CAS 136504-96-6 o N° CAS 191743-75-6.

La composición según la invención contiene de forma particularmente preferida bumetrizol como absorbente UV. En una forma de realización preferida alternativa, el absorbente UV es 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona.

La composición contiene preferentemente por lo menos un absorbente UV que presenta un máximo de absorción que corresponde a la longitud de onda de la luz utilizada para el curado. Los absorbentes UV con un máximo de absorción inferior a 400 nm o en el intervalo comprendido entre 350 y 550 nm, preferentemente entre 380 y 480 nm, son muy ventajosos.

En una forma de realización preferida, la composición según la invención también contiene un abrillantador óptico (h) además de un absorbente UV (e). El abrillantador óptico (h) preferentemente absorbe luz en el intervalo UV, es decir, por debajo de 400 nm. Con ello se puede reducir la profundidad de penetración de la luz y, por lo tanto, la profundidad de polimerización y aumentar la precisión en aplicaciones estereolitográficas. Además, el abrillantador óptico es preferentemente capaz de emitir la luz recibida en el intervalo UV como luz con una longitud de onda de entre 400 y 450 nm. Por lo tanto, el abrillantador óptico también puede dar lugar a un aumento de la reactividad de la composición, ya que el abrillantador emite de nuevo la luz absorbida como luz azul debido a su fluorescencia y proporciona así una potencia luminosa adicional para la fotoiniciación.

Preferentemente, el abrillantador óptico (h) se selecciona de entre el grupo que consiste en 2,5-bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno (N° CAS 7128-64-5) y agentes fluorescentes en forma de derivados del ácido tereftálico, tales como, por ejemplo, derivados del ácido tereftálico que pueden obtenerse, por ejemplo, con la denominación Lumilux blau LZ de la empresa Honeywell Specialty Chemicals Seelze, Alemania, o 2,5-dihidroxitereftalato de dietilo (N° CAS 5870-38-2).

El absorbente UV (e) está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,0001 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición según la invención. En el caso de bumetrizol como absorbente UV, la cantidad está comprendida preferentemente entre el 0,01 y el 0,2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,02 y el 0,15% en peso. En el caso de 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona como absorbente UV, la cantidad es preferentemente inferior, y está comprendida en particular entre el 0,01 y el 0,07% en peso. En las composiciones que contienen una o más cargas, la cantidad de absorbente UV (e) es inferior que en las composiciones no cargadas.

Además, se prefiere que el abrillantador óptico (h), con respecto al peso total de la composición según la invención, esté presente en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 0,1% en peso, preferentemente entre el 0,002 y el 0,05% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,005 y el 0,02% en peso.

Además, se prefiere que la relación en peso de absorbente UV (e) con respecto al abrillantador óptico (h) sea de 2:1 a 50:1, preferentemente de 2:1 a 30:1, de forma particularmente preferida de 2:1 a 5:1 o 10:1 a 25:1.

Se ha descubierto que dichas combinaciones de absorbente UV (e) y abrillantador óptico (h) proporcionan materiales particularmente transparentes sin un color propio perceptible visualmente después de que se haya curado la composición según la invención.

Se pueden lograr resultados particularmente ideales con una transparencia particularmente alta y un color propio particularmente bajo si la composición según la invención contiene 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona o bumetrizol como absorbente UV (e) y como blanqueador óptico (h) 2,5-bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno. En particular, la composición según la invención contiene 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona y 2,5-bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno en una relación en peso de 2:1 a 10:1, preferentemente de 2:1 a 5:1, o bumetrizol y 2,5-bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno en una proporción en peso de 5:1 a 30:1, preferentemente de 10:1 a 20:1.

Las composiciones según la invención también pueden contener carga (f) particulada. En general, se pueden usar partículas inorgánicas y/u orgánicas como cargas. La o las cargas presentan preferentemente un tamaño de partícula inferior a 25 µm, preferentemente inferior a 10 µm y de forma particularmente preferida inferior a 5 µm. A menos que se especifique lo contrario, todos los tamaños de partículas en el presente documento son valores D50, es decir, el 50% en volumen de las partículas tienen un diámetro inferior al valor especificado. Las cargas sirven principalmente para ajustar la viscosidad de la composición curable y las propiedades mecánicas y/u ópticas de los materiales curados. Además, se prefiere que el tamaño máximo de partícula sea inferior al grosor de las capas producidas estereolitográficamente. Se prefieren partículas con un tamaño máximo de 25 µm, preferentemente de como máximo 15 µm.

La superficie de las cargas se puede modificar, por ejemplo para mejorar la dispersabilidad de las cargas en la matriz orgánica de la composición según la invención. Para la modificación de la superficie se utilizan preferentemente aquellos compuestos que se unen químicamente a la superficie de las cargas, es decir, mediante enlaces iónicos o covalentes. Se prefieren compuestos que contienen grupos ácidos, preferentemente grupos ácido carboxílico, ácido fosfónico, hidrogenofosfato o grupos éster de ácido fosfórico ácidos, o grupos sililo, preferentemente grupos alcoxisililo. La superficie de la partícula puede cubrirse parcialmente o preferentemente completamente con el modificador. Los modificadores utilizados según la invención son compuestos monoméricos. Como modificadores de superficie son adecuados, en particular, ácidos carboxílicos lineales tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido isobutírico, ácido isovalérico, ácido pivalico o ácidos fosfónicos tales como, por ejemplo, ácido metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octil- o fenilfosfónico. Como compuestos que contienen grupos sililo se prefieren silanos tales como propiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetilmtoxosilano y hexametildisilazano. Modificadores de superficie muy particularmente preferidos son ésteres ácidos de ácido fosfórico, tales como, por ejemplo, fosfato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo, de dibutilo, de dipentilo, de dihexilo, de dioctilo o de di(2-etilhexilo). Los modificadores de superficie también pueden presentar grupos polimerizables por radicales, por ejemplo, grupos (met)acrilato, que reaccionan con el componente (a) y, por lo tanto, se incorporan a la red polimérica.

Las cargas preferidas son ceras particuladas, en particular cera de carnauba, preferentemente con un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 10 μm , partículas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) reticulado, preferentemente con un tamaño de partícula comprendido entre 500 nm y 10 μm , y partículas de poliamida 12, preferentemente con un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 10 μm . Cargas muy particularmente preferidas son cargas de vidrio, en particular cargas de vidrio que, antes de cualquier tipo de modificación superficial, tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,2 y 2,0 μm , preferentemente entre 0,5 y 1,5 μm . La composición también contiene de forma particularmente preferida una denominada carga de prepolímero o isocarga, es decir, un material compuesto molido que preferentemente presenta una distribución de tamaño de partícula amplia, por ejemplo con tamaños de partículas comprendido entre 0,05 y 20 μm , en particular entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 μm . En una forma de realización, la carga de prepolímero o isocarga presenta preferentemente una distribución de tamaño de partícula bimodal, presentando preferentemente más del 50%, en particular más del 70% y de forma particularmente preferida más del 80% de las partículas de carga un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 15 μm , medido por difracción láser con un aparato de determinación del tamaño de grano CILAS 1064 en agua con agente dispersante Teepol (Teepol L de BDH Laboratory SUPPLIES; poole BH15 1 TD, Inglaterra) con dispersión ultrasónica. Preferentemente, la carga de prepolímero o isocarga está modificada superficialmente, en particular silanizada. En el caso de cargas de prepolímeros o isocargas de superficie modificada, los tamaños de partícula mencionados anteriormente se refieren a los tamaños de partícula antes de la modificación de la superficie, es decir, las cargas antes, por ejemplo, de la silanización.

En una forma de realización preferida, la composición según la invención contiene una mezcla de dos o más cargas, en particular de dos o más cargas con diferentes tamaños de partícula. Se ha descubierto que la viscosidad de la composición no aumenta excesivamente al utilizar dichas mezclas de cargas y, por lo tanto, las composiciones pueden continuar procesándose con procedimientos generativos, tales como, por ejemplo, mediante estereolitografía. Una mezcla de una carga de vidrio silanizado (i) con un tamaño de partícula de aproximadamente 0,7 μm (antes de la silanización), una carga de vidrio silanizado (ii) con un tamaño de partícula de aproximadamente 1,0 μm (antes de la silanización) y una carga de prepolímero (iii) con una amplia distribución de tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 μm es particularmente preferida. Además, se prefiere muy particularmente que la composición según la invención, con respecto a su peso total, contenga entre el 2,0 y el 4,0% en peso, en particular entre el 2,5 y el 3,5% en peso de carga de vidrio (i), entre el 0,5 y el 2,0% en peso, en particular entre el 1,0 y el 1,6% en peso de carga de vidrio (ii) y entre el 4,0 y el 6,0% en peso, en particular entre el 4,5 y el 5,5% en peso de carga de prepolímero (iii).

En una forma de realización preferida alternativa, la composición según la invención está desprovista de cargas (f).

En general, la composición según la invención contiene preferentemente entre el 0 y el 15% en volumen de carga(s) (f). Esto corresponde preferentemente a una cantidad comprendida entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso y de forma particularmente preferida del 0% en peso o de entre el 6,0 y el 20,0% en peso, tal como, por ejemplo, entre el 8,0 y el 15,0% en peso o entre el 8,0 y el 10,0% en peso de carga (f), con respecto al peso total de la composición según la invención.

Si la composición según la invención comprende una o más cargas (f), la composición preferentemente contiene también un aditivo tixotrópico (g). Este aditivo (g) es un espesante y sirve para evitar la sedimentación de las cargas de la composición. Para no aumentar demasiado la viscosidad de la composición, la composición contiene preferentemente solo cantidades pequeñas de aditivo tixotrópico (g), tales como, por ejemplo, del 0 al 3,0% en peso, en particular del 0 al 2,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1% al 2,0% en peso o del 0,5% al 2,0% en peso con respecto al peso total de la composición. Los aditivos tixotrópicos preferidos (g) se seleccionan en particular de entre el grupo que consiste en SiO_2 , SiO_2 muy disperso, es decir, SiO_2 con un tamaño de partícula primaria pequeño y gran área superficial, polímeros, copolímeros de bloques y silicatos en capas.

Además de los componentes mencionados anteriormente, las composiciones según la invención pueden contener uno o más aditivos adicionales.

5 Por ejemplo, las composiciones pueden contener uno o varios inhibidores de la polimerización. El o los inhibidores de la polimerización sirven como estabilizantes para evitar una reacción de polimerización espontánea. Los inhibidores o estabilizantes mejoran la estabilidad en almacenamiento de las composiciones y, además, evitan una polirreacción descontrolada en la cubeta estereolitográfica. Los inhibidores se añaden preferentemente en una cantidad con la que las composiciones sean estables en almacenamiento durante un periodo de aproximadamente 10 2-3 años. Los inhibidores se utilizan de forma particularmente preferida en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 1,0% en peso, de forma muy particularmente preferida de entre el 0,001 y el 0,20% en peso, con respecto en cada caso a la masa total de la composición.

15 Preferentemente como los denominados inhibidores aeróbicos se utilizan fenoles, tales como hidroquinona monometil éter (MEHQ) o 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (BHT), que solo son eficaces en presencia de oxígeno y preferentemente se utilizan en un intervalo de concentración de 100-2000 ppmw. Inhibidores anaerobios adecuados son fenotiazina, radical 2,2,6,6-tetrametil-piperindin-1-oxilo (TEMPO), yodo y yoduro cuproso (I). Estos son eficaces incluso en bajas concentraciones de preferentemente 10-200 ppmw, incluso en ausencia de oxígeno. La polimerización solo tiene lugar cuando estos aditivos se han agotado. A este respecto, es ventajoso utilizar una 20 mezcla de inhibidores aeróbicos y anaeróbicos.

Los inhibidores aeróbicos se utilizan preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 0,50% en peso y los inhibidores anaeróbicos en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 0,02% en peso, con respecto 25 en cada caso a la masa total de la composición. Las mezclas preferidas contienen entre el 0,005 y el 0,10% en peso de inhibidores aeróbicos y entre el 0,001 y el 0,02% en peso de inhibidores anaeróbicos, también con respecto a la masa total de la composición.

En consecuencia, las composiciones según la invención presentan preferentemente la composición siguiente:

30 (a) entre el 25 y el 60% en peso, en particular entre el 30 y el 55% en peso, tal como, por ejemplo, entre el 32 y el 50% en peso, de forma particularmente preferida entre el 38 y el 42% en peso de oligómero, preferentemente oligómero (a1),

35 (b) entre el 30 y el 65% en peso, en particular entre el 30 y el 60% en peso, de forma más preferida entre el 35 y el 50% en peso, de forma particularmente preferida entre el 38 y el 45% en peso, en particular entre el 38 y el 41% en peso de monómero polifuncional,

40 (c) entre el 0,1 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, en particular entre el 0,8 y el 1,3% en peso de fotoiniciador,

(d) entre el 0 y el 15% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0 y el 10% en peso, en particular entre el 5 y el 10% en peso o entre el 7 y el 9% en peso de monómero monofuncional,

45 (e) entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,0001 y el 0,5% en peso de absorbente UV,

(f) entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso o de entre el 6,0 y el 20,0% en peso, en particular entre el 8,0 y el 15,0% en peso o entre el 8,0 y el 10,0% en peso de carga y

50 (g) entre el 0 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,1 y el 2,0% en peso o entre el 0,5 y el 2,0% en peso de aditivo tixotrópico,

en cada caso con respecto al peso total de la composición.

55 Una composición muy particularmente preferida contiene:

60 (a) entre el 40 y el 60% en peso, en particular entre el 45 y el 55% en peso, tal como, por ejemplo, entre el 48 y el 52% en peso, de oligómero, preferentemente oligómero (a1),

(b) entre el 40 y el 60% en peso, en particular entre el 45 y el 55% en peso, de forma particularmente preferida entre el 46 y el 52% en peso de monómero polifuncional, siendo el monómero polifuncional preferentemente una mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA,

65 (c) entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, en particular entre el 0,8 y el 1,3% en peso de fotoiniciador,

(d) entre el 0 y el 10% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0 y el 5% en peso, en particular el 0% en peso de monómero monofuncional,

5 (e) entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 0,5% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,05 y el 0,3% en peso de absorbente UV,

(f) entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso, de carga y

10 (g) entre el 0 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso de aditivo tixotrópico,

en cada caso con respecto al peso total de la composición,

15 en la que la mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA contiene preferentemente, con respecto al peso total de la composición,

(b1) entre el 10 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 12 y el 18% en peso de UDMA,

20 (b2) entre el 20 y el 35% en peso, de forma particularmente preferida entre el 25 y el 33% en peso de TEGDMA y

(b3) entre el 3 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 3 y el 10% en peso de bis-GMA.

25 En otra forma de realización muy preferida, la composición contiene:

(a) entre el 37 y el 55% en peso, en particular entre el 39 y el 47% en peso, tal como, por ejemplo, entre el 43 y el 46% en peso, de oligómero, preferentemente oligómero (a1),

30 (b) entre el 39 y el 56% en peso, en particular entre el 42 y el 47% en peso de monómero polifuncional, siendo el monómero polifuncional preferentemente una mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA,

(c) entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, en particular entre el 0,8 y el 1,3% en peso de fotoiniciador,

35 (d) entre el 0 y el 15% en peso, de forma particularmente preferida entre el 7 y el 14% en peso, en particular entre el 8 y el 12% en peso de monómero monofuncional, en la que el monómero monofuncional (a) contiene preferentemente metacrilato de dicitlopentanilo y/o metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol y en particular metacrilato de dicitlopentanilo

(e) entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,001 y el 0,5% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 0,1% en peso de absorbente UV,

45 (f) entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso, de carga y

(g) entre el 0 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso de aditivo tixotrópico,

50 en cada caso con respecto al peso total de la composición,

en la que la mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA contiene preferentemente, con respecto al peso total de la composición,

(b1) entre el 10 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 12 y el 16% en peso de UDMA,

(b2) entre el 20 y el 35% en peso, de forma particularmente preferida entre el 21 y el 29% en peso de TEGDMA y

(b3) entre el 3 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 3 y el 10% en peso de bis-GMA.

En otra forma de realización muy preferida, la composición contiene:

65 (a) entre el 37 y el 55% en peso, en particular entre el 38 y el 44% en peso, tal como, por ejemplo, entre el 39 y el 42% en peso, de oligómero, preferentemente oligómero (a1),

(b) entre el 35 y el 50% en peso, en particular entre el 37 y el 42% en peso de monómero polifuncional, siendo el monómero polifuncional preferentemente una mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA,

5 (c) entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, en particular entre el 0,8 y el 1,3% en peso de fotoiniciador,

10 (d) entre el 0 y el 15% en peso, de forma particularmente preferida entre el 7 y el 14% en peso, en particular entre el 8 y el 12% en peso de monómero monofuncional, en la que el monómero monofuncional (a) contiene preferentemente metacrilato de dicitopentanoilo y/o metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol y en particular metacrilato de dicitopentanoilo,

15 (e) entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,001 y el 0,5% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 0,1% en peso de absorbente UV,

(f) entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 7 y el 15% en peso o entre el 8 y el 12% en peso de carga, siendo la carga preferentemente una mezcla de las cargas (i), (ii) y (iii) descritas anteriormente, y

20 (g) entre el 0 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0,1 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,5 y el 1,6% en peso de aditivo tixotrópico, siendo el aditivo tixotrópico preferentemente SiO_2 ,

en cada caso con respecto al peso total de la composición,

25 en la que la mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA contiene preferentemente, con respecto al peso total de la composición,

(b1) entre el 10 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 10 y el 15% en peso de UDMA,

30 (b2) entre el 20 y el 35% en peso, de forma particularmente preferida entre el 21 y el 26% en peso de TEGDMA y

(b3) entre el 3 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 3 y el 8% en peso de bisGMA.

35 Las propiedades reológicas de las composiciones según la invención se adaptan a la aplicación deseada. Los materiales para el procesamiento estereolitográfico se ajustan preferentemente de modo que su viscosidad se encuentre en el intervalo comprendido entre 50 mPas y 100 Pas, preferentemente entre 100 mPas y 10 Pas, de forma particularmente preferida entre 100 mPas y 5 Pas. La viscosidad se determina a la temperatura de procesamiento deseada del material utilizando un viscosímetro de cono y placa (velocidad de cizallamiento 100/s).
40 La temperatura de procesamiento se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 10 y 70°C, particularmente preferentemente entre 20 y 30°C. De forma particularmente preferida, la composición según la invención presenta una viscosidad < 10 Pa.s a 25°C. Debido a su baja viscosidad, la composición según la invención es apta para curarla utilizando procesos de fabricación generativa, tales como, por ejemplo, impresión 3D o estereolitografía.

45 Además, la composición según la invención se caracteriza por que presenta una alta transparencia y un color propio reducido antes y en particular también después de la fotopolimerización.

50 Además, la composición según la invención se caracteriza por que los materiales obtenidos después del curado presentan una alta resistencia a la fractura. Las piezas de trabajo obtenidas mediante el curado de la composición según la invención resisten así en gran medida las deformaciones sin romperse. Una pieza de trabajo curada presenta preferentemente un alargamiento de las fibras marginales de más del 7%, en particular un alargamiento de las fibras marginales de más del 10%, de forma particularmente preferida un alargamiento de las fibras marginales de más del 11%, tal como, por ejemplo, un alargamiento de las fibras marginales del 12%. El
55 alargamiento de las fibras marginales se determina en un ensayo de flexión de tres puntos según la norma ISO 4049 con una distancia entre apoyos de 20 mm, disponiéndose un sensor de longitud en la parte inferior del cuerpo de ensayo para determinar la flexión exacta en la parte inferior del cuerpo de muestra. El alargamiento de las fibras marginales en porcentaje (ϵ_F) se calcula con la fórmula $\epsilon_F = (600 \cdot s_1 \cdot h) / L^2$, en la que s_1 es la flexión a la rotura del cuerpo de ensayo, medida en la parte inferior del cuerpo de ensayo, h es la altura del cuerpo de ensayo y L es la
60 distancia entre apoyos. De forma particularmente preferida, después del curado, la composición según la invención presenta un alargamiento de las fibras marginales tal que los cuerpos de ensayo no se rompen en un ensayo de flexión según la norma ISO 4049 con una distancia entre apoyos de 20 mm y una flexión de 4 mm.

65 Además, la composición según la invención se caracteriza por que los materiales obtenidos después del curado presentan una alta resistencia a la flexión y un alto módulo de flexión. Las piezas de trabajo obtenidas por curado de la composición según la invención son, por lo tanto, muy rígidas y ofrecen una gran resistencia a la deformación.

Una pieza de trabajo curada presenta preferentemente una resistencia a la flexión, determinada según la norma ISO 4049, de 40 a 140 MPa, en particular una resistencia a la flexión de 50 MPa o más, tal como, por ejemplo, de 50 a 80 MPa, de forma particularmente preferida una resistencia a la flexión de más de 55 MPa. Además, una pieza de trabajo curada presenta preferentemente un módulo de flexión, determinado según la norma ISO 4049, de 800 a 3800 MPa, tal como, por ejemplo, de 1000 a 2500 MPa, en particular un módulo de flexión de más de 1000 MPa, de forma particularmente preferida un módulo de flexión de más de 1200 MPa o más de 1300 o más de 1500 o más de 1800 MPa.

Además, la composición según la invención se caracteriza por que los materiales obtenidos después del curado presentan una alta resistencia a la fractura y un elevado trabajo de fractura. Una pieza de trabajo que puede obtenerse mediante el curado de la composición según la invención presenta preferentemente una resistencia a la fractura $K_{\text{máx}}$ de 0,5 a 1,8 MPa·m^{1/2}, en particular por lo menos 0,6 MPa·m^{1/2}, de forma más preferida por lo menos 0,8 MPa·m^{1/2} o por lo menos 1,0 MPa·m^{1/2} o por lo menos 1,2 MPa·m^{1/2}, y/o un trabajo de fractura FW de 70 a 600 J/m², tal como, por ejemplo, de 100 a 450 J/m², en particular de por lo menos 110 J/m², de forma particularmente preferida de por lo menos 150 J/m² o por lo menos 180 J/m² o por lo menos 250 J/m², determinándose la resistencia a la fractura $K_{\text{máx}}$ y el trabajo de fractura FW según el procedimiento de ensayo que se describe más adelante.

Debido a las propiedades anteriores, las composiciones según la invención son extraordinariamente adecuadas como material dental y en particular para la fabricación o la reparación de piezas de trabajo dentales. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de una composición según la invención como material dental y, en particular, para la fabricación o la reparación de piezas de trabajo dentales, tales como, por ejemplo, restauraciones dentales, prótesis, materiales de prótesis, dientes artificiales, restauraciones intracoronarias (del inglés "inlay"), restauraciones extracoronarias (del inglés "onlay"), coronas, puentes, plantillas de perforación, cuerpos de prueba o dispositivos ortodóncicos.

De forma particularmente preferida, la composición según la invención es adecuada para la fabricación de dispositivos ortodóncicos, en particular alineadores, posicionadores, ataches para alineadores, posicionadores que portan ataches para alineadores, férulas de mordida (splints), férulas de transferencia o férulas ortodóncicas.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un procedimiento para fabricar piezas de trabajo dentales, en particular para fabricar las piezas de trabajo dentales mencionadas anteriormente, en el que una composición según la invención se cura utilizando luz para producir la pieza de trabajo dental. Además, la invención también se refiere a piezas de trabajo dentales, en particular las piezas de trabajo mencionadas anteriormente, que pueden obtenerse mediante dicho procedimiento.

La fabricación o la reparación de piezas de trabajo dentales según la invención se lleva a cabo de forma extraoral. Además, se prefiere que la fabricación o la reparación de piezas de trabajo dentales se lleve a cabo mediante un procedimiento generativo, en particular mediante impresión 3D o un procedimiento basado en litografía, tal como, por ejemplo, estereolitografía.

La fabricación de la pieza de trabajo dental según la invención se realiza preferentemente mediante un procedimiento estereolitográfico. Para ello, se crea una imagen virtual de la situación del diente mediante la digitalización directa o indirecta del diente que se va a restaurar o de los dientes que se van a restaurar en el ordenador, después se construye en el ordenador un modelo de la restauración dental en base a esta imagen y este se produce mediante fabricación estereolitográfica generativa. En consecuencia, se lleva a cabo la fabricación de un aparato ortodóncico mediante un procedimiento estereolitográfico. Después de crear un modelo virtual del dispositivo ortodóncico que se va a fabricar, la composición según la invención se polimeriza por irradiación selectiva con luz. La geometría del dispositivo ortodóncico se puede construir capa por capa polimerizando secuencialmente una pluralidad de capas delgadas con la sección transversal deseada. Una vez que la geometría se ha construido en capas, se realiza a continuación una limpieza de la pieza de trabajo generalmente mediante un tratamiento con un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, un alcohol tal como etanol o isopropanol, una cetona, un cetil o un éster, y un curado posterior mediante irradiación de la pieza de trabajo con una longitud de onda adecuada, tal como, por ejemplo, una irradiación con una intensidad de 25 mW/cm² a 405 nm y simultáneamente 130 mW a 406 nm durante 15 min, durante los cuales la pieza de trabajo se irradia con luz de una longitud de onda adecuada para reducir aún más el contenido de monómero residual y mejorar las propiedades mecánicas.

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

Ejemplos de realización

Ejemplos 1 a 14

Los componentes enumerados en las tablas 1 a 2 se mezclaron entre sí de forma homogénea en las cantidades indicadas. Para ello, todos los componentes sólidos, excepto la carga de vidrio y la carga de prepolímero, se disolvieron en los monómeros con agitación durante aproximadamente 60 minutos en un agitador con disco de

disolución. A continuación se añadió el oligómero y se agitó hasta obtener una mezcla homogénea (aproximadamente 60 min). Las composiciones no cargadas (véanse los ejemplos 1-7 y 11) se encontraban entonces listas para su uso. Si la composición contiene una carga (véanse los ejemplos 8 a 10 y 12 a 14), se agitó a continuación con el agitador durante un periodo de 15 minutos, después se laminó dos veces con una laminadora giratoria y a continuación se volvió a agitar durante 15 minutos.

5

Tabla 1: composiciones para la fabricación de, por ejemplo, férulas o plantillas de perforación

Componente	Composición [% en peso]					
	1	2	3	4	5	6
TEGDMA ¹⁾	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	29,0
UDMA ²⁾	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	15,0
BisGMA ³⁾	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	5,0
Oligómero (a1) ⁴⁾	-	-	-	-	40,0	50,0
Oligómero (a3) ⁵⁾	40,0	-	-	-	-	-
Oligómero (a5) ⁶⁾	-	40,0	-	-	-	-
Oligómero (a4) ⁷⁾	-	-	40,0	-	-	-
Oligómero (a3) ⁸⁾	-	-	-	40,0	-	-
TPO ⁹⁾	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
Bumetrizol	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Viscosidad (23°C) Osc. [MPa*s]	4,8	1,3	5,2	-	5,6	3,2
Kmáx [MPa·m ^{1/2}] en húmedo	0,8	0,8	0,8	0,9	1,2	-
FW [J/m ²] en húmedo	147	114	99	169	189	-

¹⁾ Dimetacrilato de trietilenglicol (N° CAS 109-16-0)

²⁾ Dimetacrilato de uretano (N° CAS 72869-86-4)

³⁾ Producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol A diglicidil éter

⁴⁾ Oligómero (a1) con R⁹ y R¹⁰ = H y una masa molar de aproximadamente 2200 g/mol

⁵⁾ Oligómero (a3) con R⁹ y R¹⁰ = CH₃

⁶⁾ Oligómero (a5) con R⁹ y R¹⁰ = CH₃

⁷⁾ Oligómero (a4) con R⁹ y R¹⁰ = CH₃

⁸⁾ Oligómero (a3) con R⁹ y R¹⁰ = H

⁹⁾ Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoyl)fenilfosfina (N° CAS 75980-60-8)

10 Tabla 2: Composiciones para la fabricación de, por ejemplo, posicionadores que portan ataches para alineadores

Componente	Composición [% en peso]							
	7	8	9	10	11	12	13	14
TEGDMA ¹⁾	25,70	23,26	20,82	18,39	25,70	23,26	20,82	18,39
UDMA ²⁾	13,27	12,01	10,75	9,49	13,27	12,01	10,75	9,49
BisGMA ³⁾	5,00	4,53	4,05	3,58	5,00	4,53	4,05	3,58
1,3-Dimetacrilato-2-acetato de glicerina ⁴⁾	10,00	9,05	8,10	7,15	-	-	-	-
Metacrilato de dicitopentano ⁵⁾	-	-	-	-	10,00	9,05	8,10	7,15
Oligómero (a1) ⁶⁾	45,00	40,73	36,46	32,20	45,00	40,73	36,46	32,20
TPO ⁷⁾	1,00	0,91	0,81	0,72	1,00	0,91	0,81	0,72
Bumetrizol	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Carga de vidrio ⁸⁾	-	4,45	8,90	13,34	-	4,45	8,90	13,34
Carga de prepolímero ⁹⁾	-	5,04	10,09	15,11	-	5,04	10,09	15,11
Viscosidad (23°C) Osc. [MPa*s]	~2,0	2,0	2,9	5,0	2,0	2,1	3,1	7,0
Resistencia a la flexión [MPa] en seco	89	94	98	104	70	80	95	96
Módulo de flexión [MPa] en seco	2042	2312	2655	2994	1532	1957	2500	2644
Alargamiento a la rotura [%] de las fibras marginales en seco	9,6	8,1	7,0	7,2	n. r.	n. r.	11,7	9,2
Resistencia a la flexión [MPa] en húmedo	70	67	72	76	59	59	75	79
Módulo de flexión [MPa] en húmedo	1621	1535	1886	2037	1285	1462	2043	2156

Componente	Composición [% en peso]							
	7	8	9	10	11	12	13	14
Alargamiento a la rotura [%] de las fibras marginales en húmedo	9,8	7,2	7,8	7,5	n. r.	n. r.	10,0	9,1
K _{máx} [MPa·m ^{1/2}] en seco	1,2	1,0	1,3	1,3	1,2	-	-	1,2
FW [J/m ²] en seco	156	97	161	150	173	-	-	128
K _{máx} [MPa·m ^{1/2}] en húmedo	1,1	1,1	1,1	1,3	1,4	1,3	1,2	1,2
FW [J/m ²] en húmedo	189	170	157	206	383	282	182	163

¹⁾ Dimetacrilato de trietilenglicol (Nº CAS 109-16-0)

²⁾ Dimetacrilato de uretano (Nº CAS 72869-86-4)

³⁾ Producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol A diglicidil éter

⁴⁾ Nº CAS 1360927-06-5

⁵⁾ Nº CAS 34759-34-7

⁶⁾ Oligómero (a1) con R⁹ y R¹⁰ = H y una masa molar de aproximadamente 2200 g/mol

⁷⁾ Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (Nº CAS 75980-60-8)

⁸⁾ Mezcla de una carga de vidrio silanizada con un tamaño de partícula de aproximadamente 0,7 µm (antes de la silanización) y una carga de vidrio silanizada con un tamaño de partícula de aproximadamente 1,0 µm (antes de la silanización) en una proporción de peso de aproximadamente 2:1

⁹⁾ Carga de prepolímero (la denominada isocarga, es decir, un material compuesto molido) con una distribución de tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 µm

n.r.: cuerpo de ensayo no roto

Las composiciones de los ejemplos 1 a 14 se utilizaron para la fabricación aditiva de componentes tridimensionales en un proceso estereolitográfico. Para este propósito, se produjeron cuerpos de ensayo utilizando una impresora de estereolitografía en un proceso de abajo hacia arriba. La impresora irradió las muestras mediante tecnología DLP con una longitud de onda de 388 nm y una potencia de 10 mW/cm² y un tamaño de píxel de 50 µm en una estructura en capas. El espesor de la capa fue de 50 µm en cada caso.

Los cuerpos de ensayo fabricados de esta forma presentaban dimensiones de 50 mm de longitud, 4 mm de espesor y 8 mm de altura, incluyendo los cuerpos de ensayo una muesca de 3 mm de profundidad impresa en el centro en el lado superior de los cuerpos de ensayo. La muesca tenía 1 mm de ancho y se extendía por todo el espesor del cuerpo de ensayo (4 mm).

Después de la impresión, los cuerpos de ensayo se limpiaron y se postemplaron. A continuación, utilizando una hoja de afeitar, se hizo un corte vertical de aproximadamente 300 µm de profundidad exactamente en el centro de la muesca y los cuerpos de ensayo se almacenaron durante 24 h a 37°C en agua del grifo ("en húmedo") o al aire ("en seco").

El alargamiento de las fibras marginales, la resistencia a la flexión y el módulo de flexión se determinaron utilizando el procedimiento descrito anteriormente según la norma ISO 4049.

La determinación de la tenacidad a la fractura K_{máx} y el trabajo de fractura FW se realizó en base a la norma ISO 20795-1:2013 en un ensayo de flexión en 3 puntos a una distancia entre apoyos de 32 mm. La determinación de K_{máx} y FW se basa en los principios teóricos del factor de intensidad de tensión K_{IC}. La resistencia a la fractura K_{máx} es el factor de intensidad de tensión máxima, también conocido como factor de intensidad de tensión a carga máxima, y se calcula de la forma siguiente:

$$K_{\max} = \left(\frac{P_{\max} \cdot S}{B \cdot W^{\frac{3}{2}}} \right) \cdot f(x) \cdot 0.031 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2},$$

con

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

siendo

$$x = \frac{a}{W}$$

y W es la altura de la muestra (= 8 mm), B es el espesor de la muestra (= 4 mm), a es la longitud de la grieta (= 3 mm + profundidad de la grieta con una hoja de afeitar, S es la distancia entre apoyos (= 32 mm) y $P_{\text{máx}}$ es la presión máxima durante el ensayo.

5

El cálculo del trabajo de fractura (trabajo de fractura total) se realizó de la forma siguiente:

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

10

siendo U la energía total necesaria para fracturar la muestra (integral del gráfico de carga/desplazamiento) y requerida para generar las dos nuevas superficies de fractura $B(W-a)$. Este parámetro describe la resistencia del material a la propagación de grietas y depende de las dimensiones de la muestra y de las condiciones de ensayo.

REIVINDICACIONES

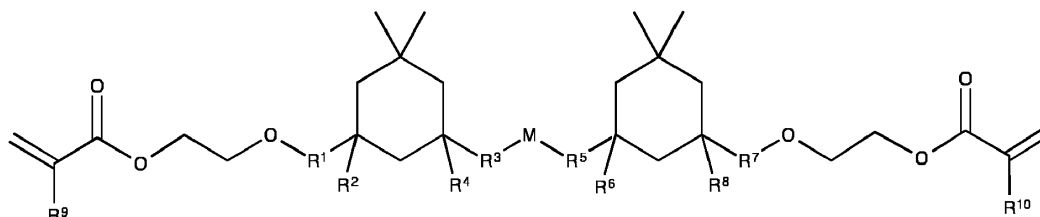
1. Composición polimerizable que contiene

- (a) por lo menos un oligómero polimerizable por radicales,
 (b) por lo menos un monómero polifuncional polimerizable por radicales y
 (c) por lo menos un iniciador para la polimerización por radicales

caracterizada por que el oligómero polimerizable por radicales (a) se selecciona de entre el grupo que consiste en (a1) un oligómero que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol, (a2) un oligómero que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ácido adípico y etilenglicol, (a3) un oligómero que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y tetrahidrofurano, (a4) un oligómero que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y etilenglicol, (a5) un oligómero que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexanodiol y etilenglicol, (a6) un oligómero que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexanodiol y tetrahidrofurano, y mezclas de los mismos.

2. Composición polimerizable según la reivindicación 1, en la que el oligómero (a) es un oligómero (a1) que puede obtenerse por polimerización de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol.

3. Composición polimerizable según la reivindicación 2, en la que el oligómero (a1) es un oligómero de fórmula estructural (I)



(I),

en la que

R^1 y R^5 son en cada caso $-C(=O)-NH-$ o $-C(=O)-NH-CH_2-$,

R^3 y R^7 son en cada caso $-NH-C(=O)-$ o $CH_2-NH-C(=O)-$,

R^2 , R^4 , R^6 y R^8 son en cada caso H o CH_3 ,

R^9 y R^{10} son en cada caso H o CH_3 ,

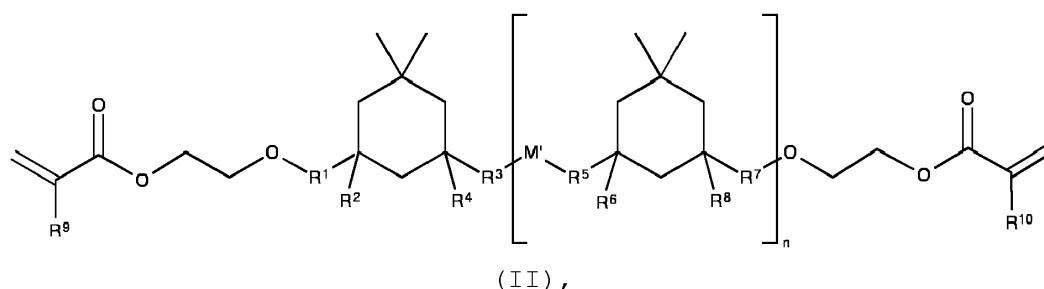
en la que,

si R^1 es $-C(=O)-NH-$ entonces R^2 es H, R^3 es $-CH_2-NH-C(=O)-$ y R^4 es CH_3 , y

si R^1 es $-C(=O)-NH-CH_2-$, entonces R^2 es CH_3 , R^3 es $-NH-C(=O)-$ y R^4 es H, y

M es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol o por polimerización de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol.

4. Composición polimerizable según la reivindicación 3, en la que el oligómero (a1) es un oligómero de fórmula estructural (II)



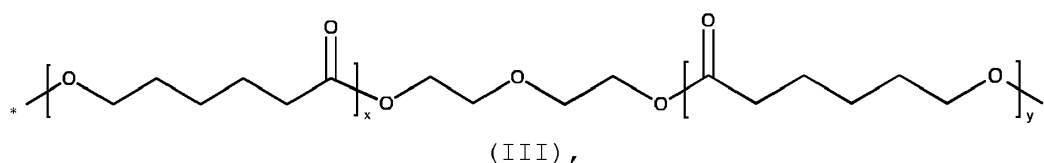
en la que

5 R^1 a R^{10} tienen el significado según la reivindicación 4,

M' es un segmento ubicado en mitad de la cadena que puede obtenerse por polimerización de ϵ -caprolactona y 2-(2-hidroxietoxi)etanol, y

10 n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 7, de forma particularmente preferida de 1 a 5, de forma muy particularmente preferida de 1 a 4 o de 2 a 3 y de la forma más preferida 1.

5. Composición polimerizable según la reivindicación 4, en la que el segmento ubicado en mitad de la cadena de fórmula (II) está representado por la fórmula estructural (III)



en la que

20 x es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma particularmente preferida de 1 a 5, de forma muy particularmente preferida de 2 a 3, e

y es un número de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, de forma particularmente preferida de 1 a 5, de forma muy particularmente preferida de 2 a 3.

25 6. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el oligómero (a) presenta una masa molar superior a 500 g/mol, en particular de entre 500 y 8000 g/mol, de forma particularmente preferida de entre 1000 y 7000 g/mol, o en particular de entre 500 y 3000 g/mol, de forma muy particularmente preferida de entre 1200 y 2500 g/mol, determinándose la masa molar tal como se indica en la descripción.

30 7. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero polifuncional (b) se selecciona de entre el grupo que consiste en acrilatos y metacrilatos di- y trifuncionales de peso molecular <1000 g/mol y sus mezclas, preferentemente de entre el grupo que consiste en 1,3-dimetacrilato-2-acetato de glicerina, (met)acrilato de 2-fenoxietilo, uretanodiacrilatos alifáticos, éster de 2-hidroxiethylacrilato de ácido ftálico, éster de di-di-2-hidroxiethylacrilato de ácido piromelítico, bis-G(M)A, 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, di(met)acrilato de uretano, di(met)acrilato de trietilenglicol, (met)acrilato de 2-fenoxetilo, dimetacrilato de tricloodecanodimetanol, y el producto de reacción de bis(2-metilacrilato) de 1,3-fenilenbis(propano-2,2-diilcarbamooxietano-2,1-diilo), metacrilato de 2-[[2-([2-metacrilooxi]etoxi)carbonil]amino)propan-2-il]fenil]propan-2-il]carbamooxi]propilo y bis(2-metilacrilato) de 1,3-fenilenbis(propano-2,2-moiloxiopropano-2,1-diilo), así como sus mezclas.

40 8. Composición polimerizable según la reivindicación 7, en la que el monómero polifuncional (b) contiene una mezcla de di(met)acrilato de uretano, di(met)acrilato de trietilenglicol y bis-GMA.

45 9. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el fotoiniciador (c) se selecciona de entre el grupo que consiste en canforquinona, 4-(dimetilamino)benzoato de etilo, óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutiropfenona, 1-butanona-2-(dimetilamino)-2-(4-metilfenil)metil-1-4-(4-morfolinil)fenilo, compuestos de acilgermanio y combinaciones de los mismos, preferentemente de entre el grupo que consiste en óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, tetraquis(4-etoxibenzoil)germanio, tetraquis(4-propoxibenzoil)germanio y combinaciones de los mismos.

10. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores que contiene además un monómero monofuncional, preferentemente un monómero monofuncional seleccionado de entre el grupo que consiste en metacrilato de dicitlopentanilo, metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol y mezclas de los mismos.
11. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene además un absorbente UV, en la que el absorbente UV se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en 2,2'-metilenbis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2-terc-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol (bumetrizol), 2,2'-benceno-1,4-diilbis(4h-3,1-benzoxazin-4-ona), 2-(4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il)-5-(octiloxi)-fenol, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona y mezclas de los mismos, siendo el absorbente UV de forma particularmente preferida bumetrizol o 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona.
12. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, que además contiene hasta el 15% en volumen de una carga, preferentemente una carga con un tamaño de partícula inferior a 25 µm.
13. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene en cada caso con respecto al peso total de la composición
- (a) entre el 25 y el 60% en peso, en particular entre el 30 y el 55% en peso, de forma particularmente preferida entre el 32 y el 50% en peso, de forma particularmente preferida entre el 38 y el 42% en peso de oligómero, preferentemente oligómero (a1),
 - (b) entre el 30 y el 65% en peso, en particular entre el 30 y el 60% en peso, de forma más preferida entre el 35 y el 50% en peso, de forma particularmente preferida entre el 38 y el 45% en peso, en particular entre el 38 y el 41% en peso de monómero polifuncional,
 - (c) entre el 0,1 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, en particular entre el 0,8 y el 1,3% en peso de fotoiniciador,
 - (d) entre el 0 y el 15% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0 y el 10% en peso, en particular entre el 5 y el 10% en peso o entre el 7 y el 9% en peso de monómero monofuncional,
 - (e) entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,0001 y el 0,5% en peso de absorbente UV,
 - (f) entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso o entre el 6,0 y el 20,0% en peso, en particular entre el 8,0 y el 15,0% en peso o entre el 8,0 y el 10,0% en peso de carga y
 - (g) entre el 0 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,1 y el 2,0% en peso o entre el 0,5 y el 2,0% en peso de aditivo tixotrópico.
14. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene en cada caso con respecto al peso total de la composición
- (a) entre el 40 y el 60% en peso, en particular entre el 45 y el 55% en peso, de forma particularmente preferida entre el 48 y el 52% en peso, de oligómero, preferentemente oligómero (a1),
 - (b) entre el 40 y el 60% en peso, en particular entre el 45 y el 55% en peso, de forma particularmente preferida entre el 46 y el 52% en peso de monómero polifuncional, siendo el monómero polifuncional preferentemente una mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA,
 - (c) entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, en particular entre el 0,8 y el 1,3% en peso de fotoiniciador,
 - (d) entre el 0 y el 10% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0 y el 5% en peso, en particular el 0% en peso de monómero monofuncional,
 - (e) entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 0,5% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,05 y el 0,3% en peso de absorbente UV,
 - (f) entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso de carga y

(g) entre el 0 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso de aditivo tixotrópico,

en la que la mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA contiene preferentemente, en cada caso con respecto al peso total de la composición,

(b1) entre el 10 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 12 y el 18% en peso de UDMA,

(b2) entre el 20 y el 35% en peso, de forma particularmente preferida entre el 25 y el 33% en peso de TEGDMA y

(b3) entre el 3 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 3 y el 10% en peso de bis-GMA.

15. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene en cada caso con respecto al peso total de la composición

(a) entre el 37 y el 55% en peso, en particular entre el 39 y el 47% en peso, de forma particularmente preferida entre el 43 y el 46% en peso, de oligómero, preferentemente oligómero (a1),

(b) entre el 39 y el 56% en peso, en particular entre el 42 y el 47% en peso de monómero polifuncional, siendo el monómero polifuncional preferentemente una mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA,

(c) entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, en particular entre el 0,8 y el 1,3% en peso de fotoiniciador,

(d) entre el 0 y el 15% en peso, de forma particularmente preferida entre el 7 y el 14% en peso, en particular entre el 8 y el 12% en peso de monómero monofuncional, en la que el monómero monofuncional (a) contiene preferentemente metacrilato de dicitopentanilo y/o metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol y en particular metacrilato de dicitopentanilo,

(e) entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,001 y el 0,5% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 0,1% en peso de absorbente UV,

(f) entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso de carga y

(g) entre el 0 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida el 0% en peso de aditivo tixotrópico,

en la que la mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA contiene preferentemente, en cada caso con respecto al peso total de la composición,

(b1) entre el 10 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 12 y el 16% en peso de UDMA,

(b2) entre el 20 y el 35% en peso, de forma particularmente preferida entre el 21 y el 29% en peso de TEGDMA y

(b3) entre el 3 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 3 y el 10% en peso de bis-GMA.

16. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene en cada caso con respecto al peso total de la composición

(a) entre el 37 y el 55% en peso, en particular entre el 38 y el 44% en peso, de forma particularmente preferida entre el 39 y el 42% en peso de oligómero, preferentemente oligómero (a1),

(b) entre el 35 y el 50% en peso, en particular entre el 37 y el 42% en peso de monómero polifuncional, siendo el monómero polifuncional preferentemente una mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA,

(c) entre el 0,5 y el 2% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,7 y el 1,5% en peso, en particular entre el 0,8 y el 1,3% en peso de fotoiniciador,

(d) entre el 0 y el 15% en peso, de forma particularmente preferida entre el 7 y el 14% en peso, en particular entre el 8 y el 12% en peso de monómero monofuncional, en la que el monómero monofuncional (a) contiene preferentemente metacrilato de dicitopentanilo y/o metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol y en particular metacrilato de dicitopentanilo,

- (e) entre el 0 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,001 y el 0,5% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 0,1% en peso de absorbente UV,
- 5 (f) entre el 0 y el 40% en peso, en particular entre el 0 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 7 y el 15% en peso o entre el 8 y el 12% en peso de carga, siendo la carga preferentemente una mezcla de las cargas (i), (ii) y (iii) descritas anteriormente y
- 10 (g) entre el 0 y el 3,0% en peso, en particular entre el 0,1 y el 2,0% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,5 y el 1,6% en peso de aditivo tixotrópico, siendo el aditivo tixotrópico preferentemente SiO₂,
- en la que la mezcla de UDMA, TEGDMA y bis-GMA contiene preferentemente, en cada caso con respecto al peso total de la composición,
- 15 (b1) entre el 10 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 10 y el 15% en peso de UDMA,
- (b2) entre el 20 y el 35% en peso, de forma particularmente preferida entre el 21 y el 26% en peso de TEGDMA y
- 20 (b3) entre el 3 y el 20% en peso, de forma particularmente preferida entre el 3 y el 8% en peso de bis-GMA.
17. Uso extraoral de una composición según una de las reivindicaciones anteriores como material dental para la fabricación o la reparación de piezas de trabajo dentales.
- 25 18. Procedimiento de fabricación o de reparación extraoral de una pieza de trabajo dental, en el que se cura una composición según las reivindicaciones 1 a 16 mediante luz para proporcionar la pieza de trabajo dental.
- 30 19. Uso según la reivindicación 17 o procedimiento según la reivindicación 18, en el que la pieza de trabajo dental es una restauración dental, una prótesis, un material protésico, un diente artificial, una restauración intracoronaria, una restauración extracoronaria, una corona, un puente, una plantilla de perforación, un cuerpo de prueba o un dispositivo ortodóncico y preferentemente un dispositivo ortodóncico seleccionado de entre el grupo que consiste en alineadores, posicionadores, attaches para alineadores, posicionadores que portan attaches para alineadores, férulas de mordida, férulas de transferencia y férulas ortodóncicas.
- 35 20. Procedimiento según la reivindicación 18 o 19, en el que la fabricación o la reparación de piezas de trabajo dentales se realiza mediante un procedimiento generativo, preferentemente mediante impresión 3D o un procedimiento basado en litografía, en particular estereolitografía.