

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 221**

51 Int. Cl.:

A61C 13/087 (2006.01)

A61C 13/20 (2006.01)

A61C 5/70 (2007.01)

A61C 13/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2009 PCT/US2009/064685**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.05.2010 WO10057144**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2009 E 09760388 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2379001**

54 Título: **Artículos dentales maleables formados previamente y métodos**

30 Prioridad:

17.11.2008 US 115276 P

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

15.11.2017

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**JONES, TODD D.;
MITRA, SUMITA B.;
DEEB, GERALD S.;
LIU, YUFENG;
YANG, JIE;
KARIM, NAIMUL y
JACOBS, DWIGHT W.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 642 221 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

Artículos dentales maleables formados previamente y métodos.

5 Antecedentes

Los artículos dentales formados previamente son ampliamente utilizados en odontología restauradora, que constituye un mercado importante dentro de la industria dental, por ejemplo, los descritos en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2005/0100868 (Karim y col.).

10 En un ejemplo, la reparación dental con artículos dentales temporales y permanentes, tales como coronas o puentes formados previamente, es un procedimiento habitual en el que el proceso de restauración se agiliza utilizando un artículo dental previamente formado en la forma que se restaura. Las técnicas convencionales utilizan revestimientos, adhesivos, pastas, sistemas líquido/polvo en dos partes, coronas temporales de metal o de polímero formadas
15 previamente y coronas de cerámica o porcelana/metal formadas previamente. Cuando se desea obtener un artículo dental adaptado de forma personalizada con dichas técnicas convencionales es necesario, a menudo, acudir repetidamente al dentista.

20 Los ajustes de las coronas de metal y de polímero formadas previamente se pueden hacer retirando material en el margen de la corona para obtener una longitud de corona deseada. Las coronas de metal se pliegan también en la región cervical para obtener una buena adaptación periférica. Sin embargo, no se lleva a cabo la modificación de otras dimensiones de corona, tales como las distancias interproximales, la anatomía de la corona, etc., puesto que los materiales utilizados en las coronas formadas previamente no permiten al profesional realizar una adaptación de la forma. Como resultado, dichas coronas se ofrecen en una gran variedad de tamaños, de forma típica 36 o más para los dientes posteriores o anteriores,
25 para cubrir de forma suficiente las diversas condiciones que se dan propias de una clínica dental.

Los materiales dentales endurecibles, que son maleables y, por lo tanto, adaptables de forma personalizada, se han desarrollado para resolver algunos de dichos problemas. Por ejemplo, las coronas PROTEMP son comercializadas por 3M ESPE, St. Paul, MN.

30 Con estos avances y el interés creciente en artículos dentales formados previamente adaptables de forma personalizada, existe una necesidad constante de obtener artículos dentales formados previamente y adaptables de forma personalizada mejorados, así como una mayor variedad de dichos artículos dentales formados previamente y adaptables de forma personalizada.

35 Sumario

Los artículos dentales endurecibles protegidos, tales como las coronas dentales endurecibles formadas previamente se pueden proporcionar ahora con una película polimérica multicapa que cubre la superficie exterior
40 del artículo dental endurecible. En determinadas realizaciones, el artículo dental endurecible protegido puede tener una relación dimensional muy elevada como, por ejemplo, la de una corona anterior. La película polimérica multicapa comprende al menos dos polímeros diferentes en capas distintas.

Por tanto, en una realización, se proporciona un artículo dental endurecible protegido que comprende:
45 un artículo dental endurecible que comprende una base y al menos una superficie exterior que se extiende desde la base, en donde al menos la base y la al menos una superficie exterior del artículo dental endurecible comprenden un material dental endurecible; y
una película polimérica multicapa en contacto con al menos una parte de la al menos una superficie exterior; en donde la película polimérica multicapa comprende al menos dos polímeros diferentes en capas distintas,
50 caracterizado por que la película polimérica multicapa es estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área del 600 al 850 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de ser estirada radialmente.

En otra realización, se proporciona un kit que comprende una pluralidad de artículos dentales endurecibles protegidos arriba descritos o una pluralidad de cualquiera de las realizaciones de los artículos dentales endurecibles protegidos descritos más adelante en la presente memoria.

En otra realización, se proporciona un método de fabricación de un artículo dental endurecible protegido, comprendiendo el método:
60 proporcionar una primera cavidad de molde en forma de un artículo dental endurecible, en donde la primera cavidad de molde comprende una abertura y superficies que definen la forma, extendiéndose las superficies desde la abertura;
introducir un material dental endurecible y una película polimérica multicapa en la primera cavidad de molde, en donde la película polimérica multicapa está entre el material dental endurecible y las superficies que definen la forma, en donde la película polimérica multicapa es estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta
65 un área del 600 al 850 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de estirla radialmente, y en

donde se confiere al material dental endurecible una forma de artículo dental endurecible que comprende una base y al menos una superficie exterior que se extiende desde la base, correspondiendo la superficie a las superficies de la primera cavidad de molde que definen la forma; y retirar el artículo dental endurecible de la primera cavidad de molde;

5 en donde la película polimérica multicapa está en contacto con al menos una parte de la al menos una superficie exterior; y en donde la película polimérica multicapa comprende al menos dos polímeros diferentes en capas distintas.

Definiciones

10 El término “artículo dental” incluye, por ejemplo, coronas, puentes, implantes, dentaduras postizas, dientes artificiales, *inlays*, *onlays*, carillas, aparatos ortodónticos, prótesis maxilofaciales, y férulas dentales temporales, inmediatas y permanentes.

15 El término “maleable” se refiere, por ejemplo, a un artículo, tal como un artículo dental endurecible, cuya forma y ajuste se pueden adaptar de forma personalizada sometidos a una fuerza manual moderada (es decir, una fuerza que oscila de una ligera presión aplicada con el dedo a la aplicada mediante la operación manual de una pequeña herramienta de mano, tal como un instrumento dental para aplicar *composite*). La aplicación de forma, el ajuste, la conformación, etc., se pueden llevar a cabo ajustando la forma externa y la forma de la cavidad interna del artículo dental endurecible sin añadir material o retirar material fuera del margen o de las zonas adyacentes a este. En un ejemplo, el artículo se puede ajustar sobre un diente preparado. Para determinadas realizaciones, un artículo maleable es también autoportante.

25 El término “autoportante” en la presente memoria se refiere a un artículo, por ejemplo un artículo dental endurecible, que es estable dimensionalmente y que mantendrá su forma sin una deformación significativa a temperatura ambiente (es decir, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 25 °C) durante al menos aproximadamente dos semanas cuando se sostiene por sí mismo (es decir, sin el soporte de envasado o de un recipiente aparte de la película polimérica multicapa). Para determinadas realizaciones, el artículo es un artículo formado previamente, tal como una corona formada previamente. Para determinadas realizaciones, los artículos dentales endurecibles descritos en la presente memoria son dimensionalmente estables a temperatura ambiente durante al menos un mes, o durante al menos seis meses. Para determinadas realizaciones, los artículos dentales endurecibles descritos en la presente memoria son dimensionalmente estables a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, o hasta aproximadamente 40 °C, o hasta aproximadamente 50 °C, o hasta aproximadamente 60 °C. Esta definición tiene validez en ausencia de condiciones que activen el sistema iniciador y en ausencia de fuerzas externas distintas de la gravedad.

35 El término “formado previamente” se refiere a un artículo, por ejemplo, un artículo dental endurecible, al que se confiere una forma, por ejemplo, la forma de un artículo dental, adecuado para usar sin o con adaptación personalizada, según sea necesario para cualquier aplicación particular.

40 El término “carga de recuperación” en la presente memoria se refiere a una fuerza ejercida por una película, tal como una película polimérica multicapa, o una capa de una película, tal como una capa de la película polimérica multicapa, cuando se estira, de modo que la fuerza tiende a restituir parcialmente la dimensión no estirada de la película en la dirección opuesta a la dirección de estiramiento.

45 El término “que deforma sustancialmente” en la presente memoria se refiere a una dimensión de un artículo, por ejemplo, un artículo dental endurecible, que es diferente, por ejemplo, diferente en un 10 % o más, o en un 20 % o más, de la dimensión correspondiente del molde en el que se ha formado el artículo dental.

50 El término “estirado radialmente” en la presente memoria se refiere a una película, por ejemplo, una película polimérica multicapa, estirada en dos o más direcciones o en todas las direcciones a lo largo de un radio de 360 grados. “Estirado radialmente” incluye, aunque no de forma limitativa, estirado biaxialmente. La cantidad de estiramiento en cada dirección puede ser la misma o diferente. Debido a la forma irregular de al menos algunos artículos dentales endurecibles, el grado de estiramiento de una película que protege dichos artículos dentales endurecibles es diferente en una o más direcciones de dicho grado en otras direcciones.

55 El término “recuperación elástica” se refiere al porcentaje de reducción de la cantidad máxima que se estira (extiende) una película cuando se reduce o se retira la carga para el máximo estiramiento (extensión).

60 Los términos “carga” o “carga de tracción” se expresan en la presente memoria en unidades de fuerza, por ejemplo, en newtons (N).

65 El término “sustancialmente la misma” se refiere, en realizaciones típicas de la presente descripción, a una diferencia no superior al 20 por ciento, preferiblemente no superior al 10 por ciento, más preferiblemente no superior al 5 por ciento.

El término “que comprende” y sus variaciones (por. ej., comprende, incluye, etc.) tienen un significado limitativo cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones.

5 Tal como se usa en la presente memoria, “un”, “uno”, “el”, “al menos uno”, y “uno o más” se usan indistintamente, a no ser que el contexto dicte claramente otra cosa. Tal como se utilizan en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, el término “o” se emplea generalmente en su sentido, incluido “y/o” a menos que el contenido dicte claramente otra cosa.

10 Las palabras “preferido” y “preferiblemente” se refieren a las realizaciones de la invención que pueden dar como resultado determinados beneficios, en determinadas circunstancias. No obstante, otras realizaciones también pueden ser preferidas en las mismas u otras circunstancias. Además, la enumeración de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no se prevé que excluyan otras realizaciones del alcance de la invención.

15 Salvo que se indique lo contrario, debe entenderse que todos los números que expresan tamaños, cantidades, y propiedades físicas característicos utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por tanto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas, son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades que los expertos en la técnica que utilicen la información descrita en la presente memoria deseen obtener.

20 Asimismo, en la presente memoria, la especificación de intervalos numéricos mediante extremos incluye todos los números incluidos dentro de dicho intervalo (p. ej., de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 y 5) y cualquier intervalo dentro de dicho intervalo.

25 El resumen anterior de la presente invención no pretende describir cada realización descrita ni cada implementación de la presente invención. La descripción que sigue ilustra de forma más específica realizaciones ilustrativas, algunas de las cuales no son parte de la invención.

30 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es una vista en sección transversal de una realización de un artículo dental endurecible protegido de la presente invención, formado previamente como una corona anterior, y que incluye un revestimiento de base opcional.

35 La Fig. 1A es una vista superior del artículo dental endurecible protegido de la Fig. 1.

La Fig. 2 es un diagrama en explosión en sección transversal que ilustra una realización de un método de fabricación de un artículo dental endurecible protegido según la presente invención.

40 La Fig. 2A es una vista superior de la abertura de la cavidad de molde de la Fig. 2.

La Fig. 3 es una vista en sección transversal de una cavidad de molde intermedio con una película polimérica multicapa conformada a modo de compartimento y material dental endurecible en el compartimento.

45 **Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas**

Se ha descubierto ahora que, utilizando determinadas películas poliméricas multicapa como revestimiento desprendible conformable, se pueden fabricar artículos dentales endurecibles, maleables, formados previamente, tales como coronas dentales endurecibles formadas previamente, incluidos, en determinadas realizaciones, artículos dentales con una relación dimensional muy elevada, por ejemplo, coronas anteriores. La película polimérica multicapa comprende al menos dos polímeros diferentes en capas distintas. Las películas poliméricas multicapa pueden proporcionar un alto estiramiento radial para ajustarse a una gran cantidad de tamaños de los artículos dentales endurecibles. Para determinadas realizaciones, las películas poliméricas multicapa proporcionan un alto estiramiento radial con una carga de recuperación relativamente baja durante la recuperación elástica. Una carga de recuperación baja puede evitar una deformación excesiva del artículo dental endurecible formado previamente. Para determinadas realizaciones, preferiblemente, la película polimérica multicapa evita que un material dental endurecible, de forma típica un *composite* de alta capacidad de adherencia pase forzado a través de la película y entre en contacto con un molde en el que se forma el artículo dental formado previamente. Evitando que cantidades apreciables de *composite* de alta capacidad de adherencia entren en contacto con el molde, se puede evitar también una deformación excesiva del artículo dental endurecible formado previamente cuando se retira del molde. Además, la película polimérica multicapa puede proteger el artículo durante el manejo y transporte así como durante la aplicación por parte del profesional.

Los artículos dentales endurecibles protegidos descritos en la presente memoria comprenden un material dental endurecible. Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método de

la presente memoria, este material es maleable a temperaturas de 40 °C a 15 °C. Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible es maleable en un intervalo de temperatura de 38 °C a temperatura ambiente.

5 En muchas realizaciones, los materiales dentales endurecibles de los artículos dentales formados previamente descritos en la presente memoria son endurecibles de forma irreversible, de forma que el material, después de endurecerse, pierde su maleabilidad y no se puede convertir de nuevo en una forma maleable sin destruir la forma externa del artículo dental.

10 Ejemplos de algunos materiales dentales endurecibles potencialmente adecuados que se pueden utilizar para construir los artículos dentales endurecibles descritos en la presente memoria con suficiente maleabilidad pueden incluir, por ejemplo, composiciones orgánicas endurecibles (con o sin materiales de relleno), ceras dentales polimerizables, composiciones dentales endurecibles que tienen una consistencia cerosa o arcillosa en estado endurecido, y similares. En algunas realizaciones, los artículos dentales endurecibles están constituidos de composiciones endurecibles que consisten esencialmente de materiales no metálicos.

15 Materiales dentales endurecibles adecuados que se pueden utilizar para fabricar los artículos dentales endurecibles descritos en la presente memoria incluyen, por ejemplo, composiciones descritas en la publicación de solicitud de patente estadounidense. n.º 2003/0114553, titulada HARDENABLE SELF-SUPPORTING STRUCTURES AND METHODS (Karim y col.). Otras composiciones endurecibles adecuadas pueden incluir las descritas en las patentes 20 US-5.403.188 (Oxman y col.); US-6.057.383 (Volkel y col.); y US-6.799.969 (Sun y col.).

25 Los organogeladores descritos en la publicación internacional n.º WO 2008/033911 titulada DENTAL COMPOSITIONS INCLUDING ORGANOGELATORS, PRODUCTS, AND METHODS se pueden incluir con los materiales dentales endurecibles en los artículos dentales descritos en la presente memoria. Dichas composiciones de organogeladores pueden ser fluidas, envasables, o autoportantes. El término "organogelador" se refiere a un compuesto de bajo peso molecular (generalmente no superior a 3000 gramos por mol) que forma una estructura de red tridimensional cuando se disuelve en un fluido orgánico, inmovilizando así el fluido orgánico y formando un gel térmicamente reversible no fluido.

30 Con respecto a las composiciones endurecibles descritas en US-2003/0114553, la combinación única de propiedades altamente maleables (preferiblemente sin calentar por encima de la temperatura ambiente o temperatura del cuerpo) antes del endurecimiento (p. ej., curado) y fuerza intensa (preferiblemente, p. ej. una fuerza de flexión de al menos aproximadamente 25 MPa) después del endurecimiento puede proporcionar artículos dentales endurecibles con numerosas aplicaciones potenciales.

35 Como se describe en la presente memoria, el artículo dental endurecible, que de forma típica es un artículo formado previamente, y los materiales dentales endurecibles son suficientemente maleables para facilitar la formación del artículo dental endurecible sobre, por ejemplo, un diente preparado durante el proceso de ajuste. Como los materiales son endurecibles, la forma ajustada se puede mantener.

40 Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible de cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria es un *composite* fotopolimerizable que comprende un sistema de resina, un sistema de cargas, y un sistema iniciador, y en donde el *composite* fotopolimerizable es autoportante y maleable. Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible de cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria es una composición endurecible de US-2003/0114553. Para algunas de dichas realizaciones, la composición 45 endurecible incluye un sistema de resina que incluye un componente cristalino, superior al 60 por ciento en peso (% en peso) de un sistema de cargas (preferiblemente, superior al 70 % en peso de un sistema de cargas), y un sistema iniciador, en donde la composición endurecible presenta suficiente maleabilidad para ser conformada sobre un diente preparado, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 15 °C a 38 °C (más preferiblemente, de aproximadamente 20 °C a 38 °C, lo que abarca las temperaturas ambiente y del cuerpo típicas). En algunas 50 realizaciones, no es necesario tratar las composiciones endurecibles por encima de la temperatura del cuerpo (o incluso a temperaturas próximas a la temperatura ambiente) para hacerlas maleables según se describe en la presente memoria.

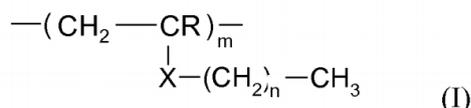
55 Para determinadas realizaciones, al menos una parte del sistema de cargas de las composiciones endurecibles de US-2003/0114553 incluye carga en forma de partículas. Para determinadas realizaciones, incluidas realizaciones que incluyen una carga en forma de partículas, el sistema de cargas incluye además fibras. Para algunas de dichas realizaciones, las fibras están presentes en una cantidad inferior al 20 por ciento en peso (% en peso), con respecto al peso total de la composición.

60 El componente cristalino puede proporcionar una morfología que ayuda a mantener una forma primera autoportante. Dicha morfología incluye una estructura no covalente, que puede ser una estructura de red tridimensional (continua o discontinua). Si se desea, el componente cristalino puede incluir uno o más grupos reactivos para proporcionar sitios de polimerización y/o reticulación. Si dichos componentes cristalinos no están presentes o no incluyen grupos reactivos, dichos sitios reactivos son proporcionados por otro componente de resina, tal como un componente etilénicamente 65 insaturado.

Por lo tanto, para determinadas realizaciones, el sistema de resina incluye al menos un componente etilénicamente insaturado. Los componentes etilénicamente insaturados se pueden seleccionar del grupo que consiste en monoacrilatos, diacrilatos, o poliácridatos, monometacrilatos, dimetacrilatos, o polimetacrilatos, amidas insaturadas, compuestos de vinilo (incluidos compuestos de tipo viniloxi), y combinaciones de los mismos. Este componente etilénicamente insaturado puede ser el componente cristalino o ser no cristalino.

El componente cristalino puede incluir poliésteres, poliéteres, poliolefinas, politioéteres, poliarilalquilenos, polisilanos, poliamidas, poliuretanos, o combinaciones de los mismos. El componente cristalino puede incluir poliéster polioles saturados, lineales, alifáticos que contienen grupos terminales hidroxilo primarios. El componente cristalino puede tener de forma opcional una estructura dendrítica, hiperramificada, o en forma de estrella, por ejemplo.

El componente cristalino puede ser de forma opcional un material polimérico (es decir, un material que tiene dos o más unidades repetitivas, incluidos materiales oligoméricos) que tienen restos colgantes cristalizables y la siguiente fórmula general (I):



en donde R es un hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₄, X es -CH₂-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -C(O)-NH-, -HN-C(O)-, -O-, -NH-, -O-C(O)-NH-, -HN-C(O)-O-, -HN-C(O)-NH-, o -Si(CH₃)₂-, m es el número de unidades repetitivas en el polímero (preferiblemente, 2 o más), y n es un número entero suficientemente grande para proporcionar una longitud y conformación de cadena suficientes para formar polímeros que contienen dominios o regiones cristalinas.

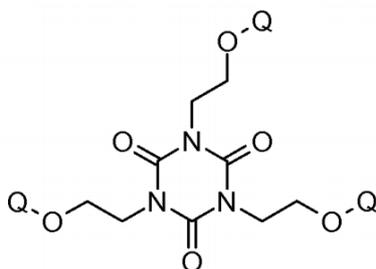
Como alternativa al componente cristalino, o en combinación con él, el material dental endurecible puede incluir una carga que sea capaz de proporcionar una morfología a la composición que incluya una estructura no covalente, que puede ser una estructura (continua o discontinua) de red tridimensional, que ayude a mantener la primera forma. Para determinadas realizaciones, dicha carga comprende nanopartículas, o la carga es un material inorgánico que comprende nanopartículas. Para determinadas realizaciones, las nanopartículas tienen un diámetro medio o promedio inferior a 200 nm o inferior a 100 nm. Para mejorar la formación de la estructura no covalente, el material inorgánico puede incluir grupos hidroxilo de superficie. Para determinadas realizaciones, el material inorgánico incluye sílice de pirólisis.

El uso de uno o más tensioactivos puede también mejorar la formación de dicha estructura no covalente. Para determinadas realizaciones, la composición incluye, además de un sistema de resina y un sistema iniciador, un componente cristalino, o un sistema de cargas que incluye nanopartículas o tanto partículas micrométricas como nanopartículas y un sistema tensioactivo, o tanto un componente cristalino como un sistema de cargas y un sistema tensioactivo. En la presente memoria, un sistema de cargas incluye una o más cargas y un sistema tensioactivo incluye uno o más tensioactivos.

Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible que se puede utilizar en los artículos dentales formados previamente de la invención puede incluir una composición endurecible de la publicación de solicitud de patente estadounidense n°. 2003/0114553 que incluye un sistema de resina, un sistema de cargas, al menos una parte del cual es un material inorgánico que tiene nanopartículas con un tamaño de partículas primario promedio no superior a aproximadamente 50 nanómetros (nm), un sistema tensioactivo, y un sistema iniciador. La composición endurecible puede presentar una maleabilidad suficiente para darle forma sobre un diente preparado a una temperatura de aproximadamente 15 °C a 38 °C. En realizaciones con un sistema tensioactivo y nanopartículas, el sistema de resina puede incluir al menos un componente etilénicamente insaturado y el sistema de cargas está presente en una cantidad superior al 50 % en peso.

Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible incluye un sistema de resina que comprende un componente no cristalino seleccionado del grupo que consiste en monoacrilatos, diacrilatos, o poliácridatos, monometacrilatos, dimetacrilatos, o polimetacrilatos, amidas insaturadas, compuestos vinílicos, y combinaciones de los mismos; y un componente cristalino seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliéteres, poliolefinas, politioéteres, poliarilalquilenos, polisilanos, poliamidas, poliuretanos, materiales poliméricos (incluidos materiales oligoméricos) que tienen restos laterales cristalizables con la fórmula general I arriba indicada, y combinaciones de los mismos. Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible incluye además más de aproximadamente un 60 % en peso de un sistema de cargas, y un sistema iniciador. La composición endurecible puede presentar suficiente maleabilidad para darle forma sobre un diente preparado a una temperatura de aproximadamente 15 °C a 38 °C. Para determinadas realizaciones, al menos una parte del sistema de cargas de la composición endurecible incluye carga en forma de partículas. Para determinadas realizaciones, incluidas realizaciones que incluyen una carga en forma de partículas, el sistema de cargas incluye además fibras. Para algunas de dichas realizaciones, las fibras están presentes en una cantidad inferior al 20 por ciento en peso (% en peso), con respecto al peso total de la composición.

Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible incluye un sistema de resina con un compuesto cristalino de la siguiente fórmula (II);



II

5 en donde cada Q comprende, independientemente, segmentos poliéster, segmentos poliamida, segmentos poliuretano, segmentos poliéter, o combinaciones de los mismos; un sistema de cargas; y un sistema iniciador.

10 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit y de método descritas en la presente memoria, el material dental endurecible tiene una dureza de pasta no inferior a 400 g, preferiblemente no inferior a 500 g. Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible tiene una dureza de pasta no superior a 4000 gramos, preferiblemente no superior a 2500 g. Para determinadas realizaciones, el material dental endurecible tiene una dureza de pasta de 500 a 2500 g. Para determinadas realizaciones, la dureza de pasta es de 500 a 1500 g. De forma alternativa, para determinadas realizaciones, el material dental endurecible tiene una dureza de pasta de 1200 a 2500 g.

20 Los artículos dentales endurecibles protegidos descritos en la presente memoria también comprenden una película polimérica multicapa en contacto con al menos una parte de la al menos una superficie exterior del artículo dental endurecible. Para determinadas realizaciones, la película está en contacto próximo con esencialmente la totalidad de la o las superficies exteriores del artículo dental endurecible.

25 Las películas poliméricas multicapa comprenden al menos dos polímeros diferentes en capas distintas. Por ejemplo, una capa exterior puede comprender al menos un polímero, y una capa de núcleo interior puede comprender al menos un polímero que es diferente de al menos un polímero que comprende la capa exterior. Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria, los polímeros diferentes difieren entre sí en una característica seleccionada del grupo que consiste en composición, cristalinidad, módulo, elongación máxima, carga de recuperación, energía de superficie, una propiedad óptica, y una combinación de las mismas. Ejemplos de polímeros de composición diferente pueden incluir polímeros elásticos y plásticos, homopolímeros y copolímeros, polímeros de diferentes pesos moleculares, polímeros de diferentes densidades, un tipo de polímero y otro tipo de polímero, por ejemplo, copolímero de bloques de polietileno y estireno-isopreno-estireno, estructura molecular diferente (p. ej., lineal en lugar de ramificada), diferentes cantidades de un polímero, diferente morfología de fase, y similares. Las diferencias de cristalinidad pueden deberse a diferencias en el contenido de comonomero, diferencias en la ramificación, diferencias en el peso molecular, y similares. Las diferencias de cristalinidad se pueden traducir en propiedades de elongación, módulo, densidad, y/o de recuperación diferentes en las diferentes capas. Las diferencias en energía de superficie pueden proporcionar una buena liberación del artículo dental endurecible y/o de un molde, proporcionando al mismo tiempo una buena adhesión entre capas. Las propiedades ópticas incluyen, por ejemplo, transparencia, opacidad, porcentaje de turbidez, brillo de superficie, color, y similares.

40 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria, los polímeros diferentes tienen una composición diferente. Para algunas de dichas realizaciones, los polímeros diferentes son polímeros elásticos y plásticos y/o tipos diferentes de polímeros.

45 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria, los polímeros diferentes tienen un módulo diferente.

Para algunas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria, los polímeros diferentes tienen una carga de recuperación diferente.

50 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria, la película polimérica multicapa tiene una transmitancia de luz visible relativamente elevada, por ejemplo, una transmitancia de al menos el 90 por ciento y una turbidez relativamente baja, por ejemplo, una turbidez inferior al 10 por ciento.

55 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria, las capas diferentes tienen espesores diferentes. Para algunas de dichas realizaciones, las capas

diferentes tienen una relación de espesor de 1:2 a 1:100, preferiblemente de 1:3 a 1:50, más preferiblemente de 1:5 a 1:20. Para algunas de dichas realizaciones, las capas diferentes son una capa exterior y una capa de núcleo. Para algunas de dichas realizaciones, dichas relaciones se refieren a la relación de un espesor de capa exterior a un espesor de capa de núcleo.

5 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria, las capas diferentes tienen energías de superficie diferentes. Para algunas de dichas realizaciones, las capas diferentes son una capa exterior y una capa de núcleo. Para algunas de dichas realizaciones, la capa exterior tiene una energía de superficie inferior a la de la capa de núcleo.

10 Los artículos dentales endurecibles descritos en la presente memoria abarcan diversas formas y tamaños y se describen en más detalle a continuación. En un ejemplo, el artículo dental endurecible protegido es una corona formada previamente. Diversas coronas requieren diversos grados de estiramiento radial. Por ejemplo, un molar superior pediátrico puede requerir un estiramiento radial aproximadamente del 375 por ciento o superior. En otro ejemplo, un molar inferior pediátrico puede requerir un estiramiento radial superior al 400 por ciento. En otros ejemplos, un canino pediátrico o un molar superior de adulto puede requerir un estiramiento radial superior al 550 por ciento, un incisivo superior de adulto o un molar inferior de adulto puede requerir un estiramiento radial superior al 600 por ciento, y un incisivo inferior de adulto puede requerir un estiramiento radial superior al 800 por ciento.

20 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, la película polimérica multicapa puede ser estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área que es al menos el 350 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de ser estirada radialmente. Para algunas de dichas realizaciones, la película polimérica multicapa puede ser estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área que es al menos el 550 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de ser estirada radialmente. Para algunas de dichas realizaciones, la película polimérica multicapa puede ser estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área que es al menos el 800 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de ser estirada radialmente. En una alternativa, para algunas de estas realizaciones, la película polimérica multicapa es estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área del 550 al 850 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de ser estirada radialmente. Según la presente invención, la película polimérica multicapa es estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área del 600 al 850 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de ser estirada radialmente.

35 Después de estirla radialmente, la película utilizada en la fabricación del artículo dental endurecible tiende a experimentar una recuperación elástica y ejerce una carga de recuperación sobre el artículo dental endurecible. Cuando la carga de recuperación es lo suficientemente baja y/o el artículo dental endurecible puede proporcionar suficiente resistencia a la carga de recuperación, la recuperación elástica es insuficiente para ocasionar una deformación excesiva o significativa del artículo. Se han descubierto ahora parámetros predictores de una recuperación elástica y carga de recuperación suficientemente bajas, así como de un estiramiento radial suficiente y de una carga suficientemente baja cuando se estira en la medida necesaria y estos se pueden determinar midiendo propiedades de tracción de la película.

45 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, la película polimérica multicapa tiene una recuperación elástica no superior al 85 por ciento para una carga de tracción inferior a 0,044 newtons después de la recuperación desde una extensión máxima de al menos el 325 por ciento. Para algunas de estas realizaciones, la recuperación elástica es tras la recuperación desde una extensión máxima de al menos el 600 por ciento. Para algunas de estas realizaciones, cuando la extensión máxima es de al menos el 325 por ciento o al menos el 600 por ciento, la recuperación elástica es no superior al 80 por ciento. Para algunas de estas realizaciones, la recuperación elástica es inferior al 60 por ciento.

50 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, la película polimérica multicapa tiene una recuperación elástica inferior al 30 por ciento para una carga de tracción de 1,8 a 2,2 newtons después de la recuperación desde una extensión máxima de al menos el 325 por ciento. Para algunas de estas realizaciones, la recuperación elástica es tras la recuperación desde una extensión máxima de al menos el 600 por ciento. Para algunas de estas realizaciones, cuando la extensión máxima es de al menos el 325 por ciento o al menos el 600 por ciento, la recuperación elástica es inferior al 20 por ciento.

60 Cuando el material dental endurecible puede proporcionar suficiente resistencia a la carga de recuperación, se puede lograr una menor deformación del artículo dental endurecible. La dureza de la pasta es una medida de la capacidad de un material de resistir a la deformación, con mayor dureza proporcionando una resistencia mayor. Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, el material dental endurecible tiene una dureza de pasta a 28 °C de al menos 400 g y no superior a 4000 g. Para algunas de dichas realizaciones, el material dental endurecible tiene una dureza de pasta a 28 °C de al menos 1000 g y no superior a 4000 g. Para algunas de dichas realizaciones, cuando la dureza de pasta es de al menos 400 g, la dureza de pasta es de al menos 500 g y no superior a 2500 g. Para algunas de dichas realizaciones, la

dureza de pasta es de al menos 500 g y no superior a 1500. Para algunas de dichas realizaciones, cuando la dureza de pasta es de al menos 1000 g, la dureza de pasta es de al menos 1200 g y no superior a 2500 g.

5 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, la película polimérica multicapa ejerce una carga de tracción no superior a 30 newtons para una extensión máxima de al menos el 325 por ciento. Para algunas de dichas realizaciones, la carga de tracción para la extensión máxima es no superior a 20 newtons, preferiblemente no superior a 18 newtons.

10 De forma alternativa, para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, la película polimérica multicapa tiene una extensión máxima de al menos el 600 por ciento. Para algunas de dichas realizaciones, la película polimérica multicapa ejerce una carga de tracción no superior a 30 newtons para la extensión máxima. Para algunas de dichas realizaciones, la carga de tracción para la extensión máxima es no superior a 25 newtons.

15 Los materiales dentales endurecibles relativamente blandos, tales como los que tienen una dureza de pasta de al menos 400 g pero no superior a 1000 g o 1200 g pueden ser más fácilmente procesables. Sin embargo, las películas multicapa que tienen un grado de estiramiento superior medido, por ejemplo, por la elongación de tracción, pueden ser más útiles para una mayor variedad de artículos dentales endurecibles, por ejemplo, artículos con una mayor variedad de relaciones de altura a base, cuando se utilizan dichos materiales relativamente blandos. Para
20 determinadas realizaciones, las películas descritas en la presente memoria como películas que tienen una extensión máxima de al menos el 600 por ciento pueden utilizarse preferiblemente con los materiales relativamente blandos.

25 Los artículos dentales endurecibles protegidos descritos en la presente memoria pueden incluir algunas pequeñas perforaciones (horadaciones o agujeros) en la película multicapa cuando dichos defectos no hacen que el artículo resulte inservible, como si el artículo estuviera sustancialmente deformado. Sin embargo, para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria, el estiramiento radial tiene lugar preferiblemente sin ocasionar una perforación en la película polimérica multicapa.

30 Las películas poliméricas multicapa utilizadas en los artículos dentales endurecibles protegidos de las realizaciones de artículo, kit, y método descritas en la presente memoria comprenden al menos dos capas, que incluyen una primera capa exterior y una segunda capa de núcleo. Cada una de dichas capas puede comprender una, dos o más capas. Para determinadas realizaciones, la película polimérica multicapa comprende al menos tres capas, incluidas una primera capa exterior, una segunda capa exterior, y una tercera capa exterior. Cada una de dichas capas puede comprender una, dos o
35 más capas. Para algunas de dichas realizaciones, la primera capa exterior y la tercera capa exterior ejercen sustancialmente la misma carga de recuperación. Con sustancialmente la misma carga de recuperación sobre cada superficie mayor de la película multicapa, se reduce o elimina la posibilidad de rizados en la película o cualquier otro defecto ocasionado por una distribución no uniforme de cargas de recuperación después de una deformación, tal como un estiramiento lineal, biaxial o radial. Las capas exteriores, también denominadas capas de piel, pueden presentar una
40 distribución uniforme, aunque las capas de piel sean de materiales diferentes, combinaciones diferentes de materiales, y/o espesores diferentes

45 Para algunas de dichas realizaciones, incluida cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método descritas en la presente memoria, que incluyen al menos una capa exterior, la capa exterior de cada una de las capas exteriores tiene, de forma independiente, un espesor no superior a 20 micrómetros. Para algunas de dichas realizaciones, el espesor es no superior a 15 micrómetros. Para algunas de dichas realizaciones, el espesor es no inferior a 2 micrómetros. Para algunas de dichas realizaciones, el espesor es no inferior a 3 micrómetros. Para algunas de dichas realizaciones, el espesor es no inferior a 4 micrómetros.

50 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores en las que la película polimérica multicapa comprende una primera capa exterior y una segunda capa de núcleo, al menos una de la primera capa exterior y la segunda capa de núcleo se libera del material dental endurecible sin deformar de forma sustancial una forma del artículo dental endurecible, y en donde al menos una de entre la primera capa exterior y la
55 segunda capa de núcleo se libera desde una superficie de molde sin deformar de forma sustancial la forma del artículo dental endurecible. Para algunas de dichas realizaciones, la segunda capa de núcleo contiene un aditivo antiadherente distribuido por toda la capa. Los aditivos antiadherentes incluyen, por ejemplo, aceites de silicona. Otros aditivos antiadherentes incluyen, por ejemplo, ceras y polímeros fluoroquímicos extruibles. La primera capa exterior puede opcionalmente incluir un aditivo antiadherente, aunque se prefiera no incluir un aditivo antiadherente que pueda transferirse al material dental endurecible en una capa de la película multicapa que está en contacto con el material dental
60 endurecible.

65 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores en las que la película polimérica multicapa comprende una primera capa exterior, una segunda capa de núcleo y una tercera capa exterior, al menos una de la primera capa exterior y la tercera capa exterior se libera del material dental endurecible sin deformar de forma sustancial una forma del artículo dental endurecible, y en donde al menos una de entre la primera capa exterior y la tercera capa exterior se libera desde una superficie de molde sin deformar de

forma sustancial la forma del artículo dental endurecible. Para algunas de dichas realizaciones, al menos una de entre la primera capa exterior y la tercera capa exterior contiene un aditivo antiadherente distribuido por toda la capa.

5 Para algunas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones anteriores que incluyen al menos una capa exterior, las capas exteriores adecuadas comprenden preferiblemente un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polipropileno, poli(etileno-co-propileno), polo(etileno-co-hexeno), poli(etileno-co-octeno), poli(etileno-co-buteno), poli(etileno-co-acetato de vinilo), poli(etileno-co-alcohol vinílico), un poliuretano, y una combinación de los mismos. Para algunas de dichas realizaciones, el polímero termoplástico se selecciona del grupo que consiste en polipropileno isotáctico, copolímero de impacto de poli(etileno-co-propileno), polietileno de alta densidad, y una combinación de los mismos. Una combinación de los mismos incluye copolímeros y/o mezclas. Para algunas de dichas realizaciones, el polímero termoplástico es polietileno de alta densidad.

15 Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, que incluyen una segunda capa de núcleo en la película polimérica multicapa, la segunda capa de núcleo comprende un material elástico, un material plástico, o una combinación de los mismos, en donde la capa de núcleo tiene un valor de elongación de rotura por tracción de al menos el 350 por ciento. Para algunas de dichas realizaciones, preferiblemente la capa de núcleo tiene un valor de elongación de rotura por tracción de al menos el 650 por ciento. Para algunas de dichas realizaciones, preferiblemente la capa de núcleo tiene un valor de elongación de rotura por tracción de al menos el 850 por ciento. Para algunas de dichas realizaciones, la segunda capa de núcleo comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polietileno de baja densidad lineal, polietileno de muy baja densidad, polietileno de ultrabaja densidad, copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de bloques de estireno-etileno-co-butileno, poliuretanos elastoméricos, poli(etileno-co-acetato de vinilo), copolímeros elastoméricos de etileno-propileno, terpolímeros elastoméricos de etileno-propileno-dieno, poli(etileno-co-hexano), poli(etileno-co-octeno), poli(etileno-co-butano), y una combinación de los mismos. Para algunas de dichas realizaciones, la segunda capa de núcleo comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polietileno de muy baja densidad, polietileno de ultrabaja densidad, copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de bloques de estireno-etileno-co-butileno-estireno, y una combinación de los mismos. Una combinación de los mismos incluye copolímeros y/o mezclas. Para algunas de dichas realizaciones, la segunda capa de núcleo comprende polietileno de ultrabaja densidad.

En algunas realizaciones, el material de la primera o de la segunda capa puede contener un agente nucleante para mejorar la ductilidad y deformabilidad de la película resultante. Los agentes nucleantes son aditivos que proporcionan sitios para la formación de cristales en la masa fundida de polímero. Determinados pigmentos se pueden utilizar como nucleantes. Otros aditivos presentes habitualmente en los colorantes (tales como los estearatos de calcio) se pueden utilizar como nucleantes neutralizados. El agente nucleante se puede añadir directamente durante la extrusión de la masa fundida o añadir en forma de palé de lote maestro. Para nuclear los materiales termoplásticos descritos en la presente memoria se puede utilizar una amplia cantidad de compuestos. Los agentes nucleantes pueden ser (1) aquellos que se dispersan en el polímero y permanecen como partículas sólidas en el seno de la masa fundida de polímero, por ejemplo, sales de ácidos dicarboxílicos orgánicos, o (2) aquellos que se disuelven en la masa fundida de polímero y dan lugar a separación de fases durante el enfriamiento generando los núcleos heterogéneos, por ejemplo, el sorbitol y sus derivados.

45 Cuando se maneja el artículo dental endurecible protegido, retirando el artículo del molde, colocándolo en un kit o extrayéndolo de este, aplicando el artículo, o retirando la película del artículo dental endurecible o endurecido, se facilita el manejo si una parte de la película polimérica multicapa se extiende desde la base del artículo. Para algunas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, la película polimérica multicapa comprende un borde que se aleja del artículo dental endurecible en su base.

50 Una cavidad interior en el artículo dental endurecible protegido facilita la adaptación del artículo con una superficie o estructura dental preparada, por ejemplo, una estructura dental preparada. Además, conformando la cavidad interior mediante aplicación de presión se puede garantizar un contacto completo del artículo con todas las superficies del molde. Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, el artículo comprende además una cavidad interior con superficies interiores que se alejan de la base. Para algunas de dichas realizaciones, cuando la película polimérica multicapa comprende un borde que se aleja de la base, el artículo dental endurecible comprende además un revestimiento de base que cubre la cavidad interior, la base y, al menos una parte del borde.

60 Se ha demostrado ahora que determinadas películas anteriormente utilizadas para la fabricación de artículos dentales endurecibles protegidos hacen que la base del artículo endurecible se expanda hacia fuera, haciendo que el diámetro de la base aumente y, en algunos casos, haciendo que aparezca material suelto (rebordes finos sobrantes) en el margen de la base, lo cual requiere una corrección cuando se usa el artículo. Por tanto, la minimización o la eliminación de dicha expansión constituye una ventaja útil, que se puede lograr utilizando películas multicapa descritas en la presente memoria con suficiente alargamiento por tracción o estiramiento radial, una carga suficientemente baja en estado completamente estirado o alargado, y/o una capacidad de recuperación elástica suficientemente baja como se describe en la presente memoria. Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, la

base tiene preferiblemente un porcentaje de expansión promedio inferior al 12 por ciento. Para algunas de dichas realizaciones, más preferiblemente la base tiene un porcentaje de expansión promedio inferior al 6 por ciento. Para algunas de dichas realizaciones, aún más preferiblemente la base tiene un porcentaje de expansión promedio inferior al 1 por ciento.

5 Se ha descubierto también que se produce una disminución de la calidad de los artículos dentales endurecibles protegidos cuando la dimensión de la base de los artículos aumenta y la altura del artículo disminuye tras la retirada del molde, desviándose, por lo tanto, las dimensiones del artículo con respecto a una relación deseada de altura a base. Por ejemplo, se puede decir que algunas coronas formadas previamente tienen una altura deseada y un diámetro promedio de la base deseado. La relación entre ambas dimensiones, una relación de altura a base deseada, puede ser de 0,73 para un molar pediátrico, 0,89 para un molar de adulto, 1,24 para un premolar de adulto, 1,51 para un canino de adulto, 1,6 para un incisivo maxilar de adulto, y 2,1 para un incisivo mandibular de adulto. Las desviaciones de dichas relaciones se pueden minimizar o eliminar utilizando películas multicapa descritas en la presente memoria con suficiente alargamiento por tracción o estiramiento radial, una carga suficientemente baja en estado completamente estirado o alargado, y/o una capacidad de recuperación elástica suficientemente baja como se describe en la presente memoria. Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de artículo, kit, o método anteriores, preferiblemente la relación de la altura del artículo dental endurecible protegido al diámetro promedio de la base del artículo dental endurecible protegido no difiere más del 80 por ciento de la relación referida a las dimensiones del molde utilizado para fabricar el artículo. Para algunas de dichas realizaciones, la relación de la altura al diámetro promedio de la base no difiere más del 90 por ciento de la relación referida a las dimensiones del molde utilizado para preparar el artículo.

Para determinadas realizaciones, el artículo dental endurecible protegido descrito en la presente memoria tiene una relación de altura a diámetro promedio de la base de al menos 0,5. Para algunas de dichas realizaciones, la relación es de al menos 0,7. Para algunas de dichas realizaciones, la relación es de al menos 0,8. Para algunas de dichas realizaciones, la relación es de al menos 1,0. Para algunas de dichas realizaciones, la relación es de al menos 1,5.

Para determinadas realizaciones, el artículo dental endurecible protegido descrito en la presente memoria se selecciona del grupo que consiste en una corona formada previamente, un *inlay* formado previamente, un *onlay* formado previamente, un puente formado previamente, una carilla formada previamente, un aparato ortodóntico formado previamente, una prótesis maxilofacial formada previamente, una dentadura postiza formada previamente, un diente artificial formado previamente, y una férula dental formada previamente. Para algunas de dichas realizaciones, el artículo dental endurecible es una corona formada previamente. Las coronas formadas previamente pueden ser coronas sólidas, tales como las descritas en la publicación internacional n.º WO 2008/033758 (Jones y col.), coronas simétricas, tales como las descritas en la publicación internacional n.º WO 2006/119003 (Karim y col.), coronas multicapa, tales como las descritas en la publicación internacional n.º WO 2008/033893 (Jones y col.), coronas con una cavidad interior, tales como las descritas en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2005/0100868 (Karim y col.), o se pueden configurar en cualquiera de las formas descritas en la presente memoria.

Como se ha indicado anteriormente, en una realización se proporciona un kit que comprende una pluralidad de artículos dentales endurecibles protegidos incluidos cualquiera de los descritos en la presente memoria. Para algunas de dichas realizaciones, la pluralidad de artículos dentales endurecibles protegidos incluye una pluralidad de tamaños de los artículos dentales endurecibles protegidos. Por ejemplo, cuando el kit incluye una pluralidad de coronas, los tamaños pueden estar determinados por el diámetro de la base y la altura de cada corona. Para algunas de dichas realizaciones, la pluralidad de artículos dentales endurecibles protegidos incluye una pluralidad de formas de los artículos dentales endurecibles protegidos. Por ejemplo, cuando el kit incluye una pluralidad de coronas, las formas pueden estar determinadas por el tipo de corona, por ejemplo, un incisivo anterior, un molar, y similares.

Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de kit, la pluralidad de artículos dentales endurecibles protegidos incluye una pluralidad de tonos de color de los artículos dentales endurecibles protegidos. Por ejemplo, los tonos de color pueden incluir una variedad de tonos de color dental habituales en la práctica odontológica. Para algunas de dichas realizaciones, los artículos dentales endurecibles protegidos son coronas formadas previamente. Para algunas de dichas realizaciones, las coronas formadas previamente se seleccionan del grupo que consiste en coronas formadas previamente anteriores, coronas formadas previamente posteriores, coronas para toda la boca, y una combinación de las mismas.

Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de kit, el kit comprende además una herramienta seleccionada del grupo que consiste en una herramienta de medición, una guía de tono de color, y una combinación de las mismas. El profesional puede utilizar las herramientas para seleccionar un artículo dental endurecible adecuado para una aplicación determinada. Dichas herramientas pueden ser reutilizables, esterilizables, y/o desechables.

Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de kit descritas en la presente memoria, el kit incluye al menos un artículo dental protegido que tiene una relación de altura a diámetro promedio

de al menos 1,0. Para algunas de dichas realizaciones, la relación es de al menos 1,5. Para algunas de dichas realizaciones, la relación es de al menos 2,0.

En la Fig. 1, se ilustra en vista en sección transversal una realización del artículo 10 dental endurecible protegido. El artículo 11 dental endurecible, en forma de una corona de incisivo anterior formada previamente, incluye una base 14 y superficie exterior 12 en contacto próximo con la película 20 polimérica multicapa. La Fig. 1 ilustra también una cavidad 50 interior opcional con superficies interiores 52 que se extienden desde la base 14 del artículo 11 dental endurecible y el revestimiento 40 de base opcional que recubre la base 14. Aunque el revestimiento 40 de base se muestra revistiendo la cavidad interior 50, de forma alternativa, el revestimiento 40 de la base, cuando está presente, puede comunicar con la cavidad interior 50. Si el revestimiento 40 de base no está presente o tras su retirada, la cavidad interior 50 se puede adaptar a una superficie dental preparada junto con otros materiales, según sea necesario para un correcto espaciado y unión.

Los bordes 25, también ilustrados en la Fig. 1, son una extensión de película 20 polimérica multicapa y, aunque es opcional, en algunas realizaciones los bordes 25 están presentes preferiblemente para facilitar la retirada de película 20 polimérica multicapa del artículo 11 dental endurecible en un momento adecuado. En determinadas realizaciones, la película 20 polimérica multicapa se puede retirar cómodamente apartando los bordes 25 del artículo 11 dental endurecible o de su forma endurecida final. Cuando hay presente un revestimiento 40 de base, el revestimiento 40 de base cubre la cavidad interior, la base y, al menos, una parte de los bordes 25. Los bordes 25 y el revestimiento 40 de base se pueden utilizar conjuntamente de forma opcional para sellar el artículo 11 dental endurecible entre la película 20 polimérica multicapa y el revestimiento 40 de base.

El revestimiento de base puede ser cualquier película que se libere del material dental endurecible ya que, como mínimo, el revestimiento de base está en contacto con la base del artículo dental endurecible. Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de método descritas en la presente memoria que incluyen un revestimiento de base, el revestimiento de base es cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria de la película polimérica multicapa que comprende al menos dos polímeros diferentes en capas distintas. Para determinadas realizaciones, el revestimiento de base preferiblemente también se libera de un pasador de núcleo utilizado para crear la cavidad interior del artículo dental endurecible. Cuando el revestimiento de base reviste la cavidad interior del artículo dental endurecible, el revestimiento de base es preferiblemente un material que puede experimentar un alto grado de alargamiento. Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de método descritas en la presente memoria que incluyen un revestimiento de base, el revestimiento de base se puede estirar radialmente hasta al menos el 350 por ciento de su área no estirada. Para algunas de dichas realizaciones, preferiblemente, el revestimiento de base se puede estirar radialmente hasta al menos el 550 por ciento de su área no estirada. Se pueden utilizar películas de homopolímero y películas de capa única. Los polímeros adecuados incluyen polietileno de baja densidad lineal, copolímeros de EVA, y similares. Además, para determinadas realizaciones, preferiblemente se puede utilizar cualquiera de las realizaciones de películas poliméricas multicapa descritas en la presente memoria como revestimiento de base.

La Fig. 1A es una vista superior del artículo dental endurecible protegido de la Fig. 1 con una cavidad interior 50A y sin el revestimiento de base ilustrado en la Fig. 1. Los bordes 25A se extienden desde la película 20A polimérica multicapa situada en la base 14A del artículo dental endurecible protegido. La Fig. 1A también ilustra un diámetro 60A del artículo dental endurecible en su base 14A y un diámetro 70A, que es perpendicular al diámetro 60A. Un diámetro promedio de la base del artículo dental endurecible se puede determinar midiendo el diámetro 60A y el diámetro 70A y promediando los valores obtenidos.

La Fig. 2 es un diagrama en sección transversal esquemático de un método ilustrativo de fabricación del artículo dental endurecible protegido de la Fig. 1. El proceso ilustrado incluye una cavidad 110 de molde formada en un cuerpo 130 de molde. La cavidad 110 de molde en forma de un artículo dental endurecible incluye una abertura 115 que comunica con el volumen de la cavidad 110 de molde y con las superficies 180 que definen la forma, extendiéndose las superficies 180 desde la periferia 170 de la abertura 115. La cavidad de molde se representa en sección transversal en la Fig. 2. En la realización representada, la cavidad 110 de molde tiene forma de una corona dental incisiva anterior. Debería entenderse, no obstante, que la cavidad 110 de molde puede tener cualquier forma dental que reproduzca, por ejemplo, un incisivo, un canino, un premolar, un molar, u otro artículo dental.

La Fig. 2A es una vista superior del cuerpo 130A de molde, que ilustra la abertura 115A, definiendo la periferia 170A un diámetro de base deseado del artículo dental endurecible. El diámetro de base deseado se puede determinar midiendo el diámetro promedio de la periferia 170A como se ha descrito anteriormente en la Fig. 1A. La altura deseada del artículo dental endurecible se puede determinar midiendo la altura 190 ilustrada en la Fig. 2. La altura deseada se puede dividir por el diámetro promedio de la periferia 170A obteniéndose así una relación deseada de altura a diámetro promedio de la base, que se puede comparar con la relación de altura a diámetro promedio de la base del artículo dental endurecible como se ha descrito anteriormente. Una diferencia entre dichas relaciones puede deberse a una fuerza de recuperación y recuperación elástica ejercida sobre el artículo dental endurecible por la película radialmente estirada.

El cuerpo 130 de molde ilustrado en la Fig. 2 puede estar formado por cualquier material adecuado o combinación adecuada de materiales, p. ej., metales, materiales poliméricos, etc., que proporcionen suficiente integridad estructural para resistir el proceso de conformación como se describe en la presente memoria. En algunos casos, el cuerpo 130 de molde se puede conformar en secciones separables para facilitar la colocación de la película polimérica multicapa y el material dental endurecible en la cavidad 110 de molde y la retirada de un artículo dental endurecible formado en dicha cavidad. Asimismo, el cuerpo 130 de molde puede estar hecho de o recubierto con un material adaptado para ayudar a liberar el artículo dental endurecible, cubriendo la película polimérica multicapa sustancialmente todas las superficies exteriores del artículo dental endurecible, desde las superficies interiores de la cavidad 110 de molde. Por ejemplo, las superficies interiores de la cavidad 110 de molde pueden estar recubiertas con, p. ej., polímeros fluorados (p. ej., PTFE, etc.), carburo de boro, cromo, cromo denso fino, nitruro de cromo, níquel químico infundido con polímeros fluorados, disulfuro de tungsteno modificado (p. ej., DICRONITA), etc. Para determinadas realizaciones, preferiblemente dichos recubrimientos no son necesarios puesto que la película multicapa se libera de las superficies del molde sin que se produzca una deformación significativa del artículo dental endurecible.

En otras variaciones, se puede controlar la temperatura de la cavidad 110 de molde para facilitar el proceso de moldeo, p. ej., calentando y/o enfriando las superficies interiores de la cavidad 110 de molde. En otras variaciones, la cavidad 110 de molde se puede ventilar o desalojar durante el proceso de moldeo para mejorar el moldeo. También se puede utilizar energía ultrasónica u otra energía vibracional para mejorar el relleno de la cavidad 110 de molde y/o facilitar la liberación del artículo de la cavidad 110 de molde.

En la Fig. 2, la película 120 polimérica multicapa se dispone entre la cavidad de molde y el material 111 dental endurecible, y se fuerza la entrada de la película 120 y el material 111 (de forma simultánea o secuencial) en la cavidad 110 de molde, situándose la película 120 polimérica multicapa entre el material 111 dental endurecible y las superficies 180 que definen la forma, y en donde se confiere al material 111 dental endurecible una forma de artículo dental endurecible con una base y superficies externas que se extienden desde la base correspondiente a las superficies 180 que definen la forma de la cavidad de molde. El material 111 dental endurecible se puede proporcionar con cualquier forma o configuración que se puedan conseguir mediante la cavidad 110 de molde. El material 111 dental endurecible se puede proporcionar de forma opcional como dos o más capas de material dental endurecible, de modo que el artículo dental endurecible resultante tiene un material de superficie diferente, por ejemplo, un color o una dureza final diferentes de las del material interior. Otros ejemplos de artículos dentales endurecibles multicapa, maleables, formados previamente se describen en la publicación internacional n.º WO 2008/033893.

El proceso ilustrado en la Fig. 2 se puede describir como un proceso de moldeo por compresión. Debería entenderse, no obstante, que al material 111 dental endurecible se le confiere una forma de artículo dental endurecible mediante otros procesos adecuados. Algunos procesos adecuados pueden incluir, aunque no de forma limitativa, p. ej., moldeo por inyección, forjado, fundición, conformado al vacío, moldeo por extrusión, termoconformado, moldeo por transferencia, moldeo por soplado, etc.

Se puede disponer un revestimiento 140 de base opcional sobre el material 111 dental endurecible de modo que el artículo dental endurecible queda dispuesto entre la película polimérica multicapa y el revestimiento de base. Cualquiera de las realizaciones de película polimérica multicapa descritas en la presente memoria se pueden utilizar como revestimiento de base. Para determinadas realizaciones, estos dos revestimientos pueden proporcionar un envasado para el artículo dental endurecible, maleable, formado previamente hasta su uso.

El método de fabricación del artículo dental endurecible protegido además incluye retirar el artículo dental endurecible de la cavidad 110 de moldeo, en donde la película 120 polimérica multicapa está en contacto con al menos una parte de la al menos una superficie exterior; y en donde la película 120 polimérica multicapa comprende al menos dos polímeros diferentes en capas distintas. Para algunas de dichas realizaciones, la película 120 polimérica multicapa está en contacto próximo con esencialmente la totalidad de las superficies exteriores del artículo dental endurecible; y la película 120 polimérica multicapa puede ser estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área que es de al menos el 350 por ciento del área de la película 120 polimérica multicapa antes de ser estirada radialmente. Se puede utilizar cualquiera de las realizaciones de película polimérica multicapa descritas en la presente memoria. Para determinadas realizaciones, al aumentar la altura a diámetro promedio de la base del artículo dental endurecible, se prefieren películas poliméricas multicapa con un mayor estiramiento radial o elongación de tracción y una menor recuperación elástica y carga de recuperación.

El artículo dental endurecible protegido resultante queda listo para su uso por parte de un profesional, protegiendo el artículo mediante la película polimérica multicapa. El profesional puede retirar la película antes o después de la aplicación del artículo a una superficie preparada.

Para determinadas realizaciones, incluidas cualquiera de las realizaciones de método anteriores, preferiblemente el método comprende además situar la película 120 polimérica multicapa sobre la abertura 115 de la cavidad 110

de molde, en donde la introducción del material 111 dental endurecible y de la película 120 polimérica multicapa en la cavidad de moldeo se produce de forma simultánea.

5 De forma alternativa, para determinadas realizaciones, el método comprende además situar la película 120 polimérica multicapa sobre la abertura 115 de la cavidad 110 de molde; e introducir la película 120 polimérica multicapa en la cavidad 110 de moldeo antes de introducir el material 111 dental endurecible en la cavidad 110 de molde. Para algunas de dichas realizaciones, la introducción de la película 120 polimérica multicapa en la cavidad 110 de molde comprende poner en contacto esencialmente todas las superficies 180 que se extienden desde la
10 abertura 115 con la película 120 polimérica multicapa, y en donde la película 120 polimérica multicapa adopta la forma del artículo dental endurecible antes de introducir el material 111 dental endurecible en la cavidad 110 de molde.

15 En otra alternativa, para determinadas realizaciones, el método comprende además deformar la película 120 polimérica multicapa para formar en ella un compartimento; y situar material 111 dental endurecible dentro del compartimento antes de introducir material 111 dental endurecible y película 120 polimérica multicapa en la cavidad 110 de molde. Para algunas de dichas realizaciones, la deformación de la película 120 polimérica multicapa para formar en ella un compartimento se lleva a cabo introduciendo material 111 dental endurecible en contacto con la película 120 polimérica multicapa. Para algunas de dichas realizaciones, el método comprende además proporcionar una cavidad 210 de molde intermedio en el cuerpo 230, ilustrado en la Fig. 3, dimensionándose la cavidad 210 de
20 moldeo para adaptarse a una cavidad de molde con la forma del artículo dental endurecible como, por ejemplo, la cavidad de moldeo ilustrada en la Fig. 2; introducir material 111 dental endurecible ilustrado en la Fig. 2 en contacto con la película 220 polimérica multicapa y en la cavidad 210 de molde intermedio para formar un compartimento 250, relleno ahora de material dental endurecible; y retirar el compartimento 250 de la cavidad 210 de molde intermedio.

25 Para determinadas realizaciones, incluidos los métodos anteriores que incluyen la formación de un compartimento que contiene material dental endurecible, la introducción del material 111 dental endurecible y de la película 120 polimérica multicapa en la cavidad de molde comprende insertar el compartimento en la cavidad 110 de moldeo a través de la abertura 115 ilustrada en la Fig. 2.

30 De forma alternativa, para determinadas realizaciones, la introducción de material 111 dental endurecible y de película 120 polimérica multicapa en la cavidad 110 de molde comprende insertar el compartimento, por ejemplo, el compartimento 250 ilustrado en la Fig. 3, en la cavidad de moldeo cerrando la cavidad 110 de moldeo alrededor del compartimento.

35 Para determinadas realizaciones, incluidos cualquiera de los métodos anteriores, la introducción del material dental endurecible y de la película polimérica multicapa en la cavidad de moldeo comprende forzar un pasador de núcleo, por ejemplo, el pasador 150 de núcleo ilustrado en la Fig. 2, contra el material dental endurecible. Para algunas de dichas realizaciones, el pasador de núcleo forma una cavidad interior, por ejemplo, la cavidad interior 50 ilustrada en la Fig. 1, dentro del artículo dental endurecible. Para algunas de dichas realizaciones, el método comprende además proporcionar un revestimiento de base, por ejemplo, el revestimiento 140 de base opcional
40 ilustrado en la Fig. 2, entre el material dental endurecible y el pasador de núcleo. Para algunas de dichas realizaciones, el revestimiento de base cubre la base del artículo dental endurecible.

45 Para determinadas realizaciones, incluidas las realizaciones anteriores en las que el pasador de núcleo forma la cavidad interna dentro del artículo dental endurecible, el pasador de núcleo deforma permanentemente el revestimiento de base cuando el pasador de núcleo forma la cavidad interior dentro del artículo dental endurecible, y el revestimiento de base reviste la cavidad interior, por ejemplo, como se ilustra para el revestimiento 40 de base en la Fig. 1.

50 El pasador de núcleo, por ejemplo, el pasador 150 de núcleo de la Fig. 2, se puede configurar de modo que produzca diversas formas de cavidad interna. Por ejemplo, el pasador de núcleo se puede configurar como un cilindro simple. En otro ejemplo, el pasador de núcleo se puede configurar para dar forma a la cavidad interna de modo que sea al menos parcialmente paralela a la forma externa del artículo dental endurecible protegido. En otras realizaciones, el pasador de núcleo se configura para dar forma a la cavidad interna de modo que se adapte a una superficie dental conformada o preparada. La película polimérica multicapa se puede utilizar entre el pasador de núcleo y el material dental endurecible para formar dichas formas de cavidad interna, proporcionando
55 así la forma y dimensiones deseadas de la cavidad interna sin dar lugar a una deformación significativa.

Para determinadas realizaciones, incluidos cualquiera de los métodos anteriores, la película polimérica multicapa es cualquiera de las realizaciones de la película multicapa descritas en la presente memoria.

60 Para determinadas realizaciones, incluidos cualquiera de los métodos anteriores, el material dental endurecible es cualquiera de las realizaciones del material dental endurecible descrito en la presente memoria.

Para determinadas realizaciones, incluidos cualquiera de los métodos anteriores, el artículo dental endurecible es cualquiera de las realizaciones del artículo dental endurecible descrito en la presente memoria.

65

Ejemplos

Métodos de ensayo

5 Dureza de la pasta

La dureza del *composite* utilizado en los siguientes Ejemplos se midió utilizando un texturómetro TEXTURE ANALYZER (comercializado por Texture Technologies, Scarsdale, NY). Se introdujeron aplicando presión en una taza cilíndrica aproximadamente 1,2 g de pasta a una temperatura de aproximadamente 60 °C y se dejaron equilibrar durante un mínimo de 20 minutos a 28 °C antes de someterlo a la prueba. Las pruebas se llevaron a cabo a 28 °C y se completaron en el transcurso de una hora tras su compresión. La muestra se analizó midiendo la fuerza máxima en gramos necesarios para introducir una sonda cilíndrica de 2 mm de diámetro en la muestra a una velocidad de 1 mm/s hasta una profundidad de 1 mm. Las pruebas se repitieron 4 veces y se registró el promedio de los valores de fuerza máxima.

15 Prueba de la película

Las películas se analizaron en un modulómetro INSTRON Tensile Tester Model 5500R (Norwood, MA, EE. UU.), utilizando variaciones del método de ensayo ASTM D882 -- Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting (Método de prueba estándar de propiedades de tracción de plástico delgado). El método de ensayo se modificó para medir propiedades de película apropiadas para diferentes tipos de corona. Para las coronas posteriores, se llevó a cabo una prueba para una deformación de tracción mecánica del 250 % a 6,35 mm/s, seguido de sujeción de 10 s a la extensión máxima. A continuación, se dejó recuperar la película a 4,23 mm/s hasta una deformación del 0 %, seguido de un estiramiento hasta una deformación del 325 % a 4,23 mm/s, una segunda sujeción de 10 s a la extensión máxima y una recuperación hasta el 0 % de deformación a 4,23 mm/s. Para las coronas anteriores se llevó a cabo una prueba similar para extensiones del 500 % y el 600 %, respectivamente. Las propiedades de interés de cada prueba eran la resistencia de la película a la extensión máxima, la carga de tracción a la extensión máxima, la extensión (recuperación elástica) a 2 N de la carga de recuperación (carga de tracción) después de la extensión máxima, y la extensión (recuperación elástica) a ~0 N de carga de recuperación (carga de tracción) tras la extensión máxima (donde 0 se definió como una carga de tracción inferior a 0,044 N).

30 Abreviaturas, descripciones, y fuentes de materiales

Abreviatura	Descripción y fuente de material (salvo que se indique lo contrario, comercializado por Sigma-Aldrich, St. Louis, MO).
BisGMA	2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrilóiloxipropoxi)fenil]propano (CAS N.º 1565-94-2)
Policaprilactona-IEM	se hicieron reaccionar dos equivalentes de metacrilato de 2-isocianatoetilo con un diol de policaprolactona con terminaciones hidroxilo, con un peso molecular de aproximadamente 1250 g/mol (TONE 0230, antiguamente comercializado por Dow Chemical Company. Se puede preparar un material prácticamente equivalente utilizando CAPA 2205, comercializado por Perstrop, Warrington, Cheshire, Reino Unido).
TPEG-990	glicerina etoxilada con un peso molecular promedio en número de 990 g/mol (Dow Chemical Company, Midland, MI)
Carga Z250	carga de sílice de circonio con un tamaño de partículas promedio de 0,6 a 0,9 micrómetros tratada con 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano como se describe en la patente US-6.030.606
CAB-O-SIL-M-5	sílice de pirólisis amorfa no tratada (Cabot Corp., Boston, MA)
IEM	metacrilato de 2-isocianatoetilo
CPQ	alcanforquinona
TINUVIN P	2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol (comercializado por Ciba-Geigy Corp, Hawthorne, NY)
BHT	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol
EDMAB	4-(N,N-dimetilamino)benzoato de etilo
DPIHFP (DPIPF ₆)	hexafluorofosfato de difenilyodonio (Johnson Matthey, Alfa Aesar Division, Ward Hill, NJ)

35 Preparación de película polimérica multicapa

Se prepararon estratificados elastoméricos coextruyendo una hoja de material de núcleo elastomérico con dos capas de piel, una en cada cara de la capa de núcleo, como se describe en el Ejemplo 1 de la patente US-6.869.666. Los materiales de núcleo y de piel utilizados, junto con sus proveedores, se indican a continuación en la Tabla 1 de materiales.

40

Tabla 1. Tabla de materiales de película poliméricos multicapa

Material	Proveedor	Descripción	Situación en la estructura
Kraton G1657	Kraton ¹	Copolímero de bloques S-EB-S ²	núcleo
Vector 4111	Dexco ³	Copolímero de bloques S-I-S ⁴	núcleo
Kraton 1106	Kraton	Copolímero de bloques S-I-S	núcleo
PP 3445	Exxon ⁵	Polipropileno isotáctico	piel
PP 7C12N	Dow Chemical ⁶	Copolímero de impacto PE-PP ⁷	piel
PE 3150	Equistar ⁸	Polietileno de alta densidad	piel
Engage 8200G	Dow Chemical	Polietileno de ultrabaja densidad	núcleo
M5865	Equistar	Polietileno de alta densidad	piel
H6012	Equistar	Polietileno de alta densidad	piel
M6030	Equistar	Polietileno de alta densidad	piel
M6060	Equistar	Polietileno de alta densidad	piel
LD728.61	Exxon	Poli(etileno-co-acetato de vinilo) que contiene acetato de vinilo al 19 % (copolímero de EVA)	Película de capa única comparativa

1 Kraton Polymers, Houston, TX

2 Estireno-etileno/butileno-estireno

5 3 Dexco Polymers, Houston, TX

4 Estireno-isopreno-estireno

5 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX

6 Dow Chemical Company, Midland, MI

7 Polietileno-polipropileno

10 8 Equistar Chemicals, Houston, TX

Preparación de material dental endurecible maleable

15 Se preparó una composición curable maleable (material dental endurecible) como se describe en los Ejemplos 1-14 de la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2003/0114553 (Karim y col.) utilizando los componentes descritos en la Tabla 2. La composición del *composite* se resume en la Tabla 2. El *composite* tenía una dureza de pasta de 567 g.

Tabla 2. Composición de *composite*

Componente	Porcentaje de composición
BisGMA	10,5498 %
Policaprolactona-IEM	9,0960 %
TPEG-990	0,6000 %
Carga Z-250	76,7302 %
CAB-O-SIL M-5	2,1698 %
CPQ	0,0345 %
EDMAB	0,2032 %
DIPHFP	0,1016 %
BHT	0,0305 %
TINUVIN P	0,3048 %

20 Ejemplos 1-25 y Ejemplo comparativo 1

Preparación de artículos dentales endurecibles formados previamente

25 Se prepararon coronas formadas previamente introduciendo en primer lugar un volumen conocido de *composite* contra una película de muestra en un molde intermedio, en forma de bala y con una altura de aproximadamente 11,5 mm y un diámetro de aproximadamente 6,7 mm. Se retiró del molde intermedio el compartimento resultante, conformado con la forma del molde intermedio y que contenía el *composite* dentro de la película de muestra como se ilustra en la Figura 3. A continuación se evaluó visualmente la presencia de pinchazos, roturas o perforaciones. Si
30 la película superaba esta primera etapa de estiramiento radial (etapa 1), se confería al *composite* presente en el compartimento la forma de un incisivo maxilar grande anterior, con una altura deseada de 13,1 mm, lo cual se

5 llevaba a cabo colocando el compartimento que contenía el *composite* en una cavidad de moldeo como se ilustra en la Figura 2, colocando un revestimiento de base sobre el *composite*, e introduciendo el revestimiento de base en el *composite* y el compartimento de *composite* en contacto total con las superficies de la cavidad de moldeo utilizando un pasador de núcleo como se ilustra en la Figura 2. La relación de la superficie de la corona formada previamente resultante (correspondiente al área de las superficies de la cavidad de moldeo) al área no estirada de la película de muestra que se estiraba hasta el área de la corona formada previamente fue de 6,49:1, que corresponde a un estiramiento radial de la película de muestra hasta un área equivalente al 649 por ciento del área de la película de muestra antes de su estiramiento radial. En cada Ejemplo se prepararon de tres a seis coronas formadas previamente como se ilustra en la Figura 1. La inspección visual de cada corona formada previamente indicó que la aproximación de la altura a la altura deseada era aceptable para el uso. Cada corona formada previamente resultante se almacenó posteriormente durante 24 horas, tras lo cual se examinó la corona formada previamente para evaluar la presencia de defectos. Una valoración de prueba superada indicaba que la corona formada previamente era aceptable para usar sin la presencia de defectos obvios. Una valoración como suficiente indicaba que había defectos obvios que no hacían inservible la corona formada previamente. Dichos defectos incluían una deformación mínima de la corona formada previamente, por ejemplo, una torsión en una pared de la corona o una pequeña cantidad de rebordes finos sobrantes en la base y/o algunas áreas pequeñas en las que la película se había reventado, por ejemplo, perforaciones de hasta 1 mm de diámetro. Una valoración como no superada indicaba que había defectos obvios que hacían inservible la corona formada previamente. Dichos defectos incluían una deformación grosera de la corona formada previamente, por ejemplo, la forma deformada en más de 2 mm o una gran cantidad de rebordes finos sobrantes en la base, y/o amplias zonas en las que la película se había reventado, por ejemplo, agujeros en la película que hacían que la pasta de *composite* se adhiriese al molde, deformando la corona formada previamente al retirarla del molde.

25 Las evaluaciones de las coronas formadas previamente hechas con el *composite* anterior se resumen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Ejemplos de coronas formadas previamente de incisivo maxilar grande anterior

Ejemplo	Núcleo	Espesor de núcleo (µm)	Piel	Espesor de piel (µm)	Puntuación visual (a.u.)
CE-1	LD 728.61	100	n/a	n/a	No superado
1	Vector 4111	76,1	PP 3445	8,05	Superado
2	Vector 4111	77,1	HDPE 3150	6,05	Superado
3	Vector 4111	84	HDPE 3150	3	Superado
4	Vector 4111	62,2	HDPE 3150	12	Superado
5	Kraton 1106	88,9	PP 3445	5,7	Superado
6	Kraton 1106	91,8	PP 3445	5,15	Suficiente
7	Kraton 1106	89,1	PP 3445	3,45	Suficiente
8	Kraton 1106	134,8	PP 7C12N	7,05	Superado
9	Kraton 1106	123,7	PP 7C12N	4,15	Superado
10	Kraton 1106	130,8	PP 7C12N	2,4	Suficiente
11	Kraton 1106	130	PP 7C12N	7,6	Superado
12	Vector 4111	199	PP 7C12N	4,15	Suficiente
13	Kraton G1657	41,1	PP 3445	17,4	No superado
14	Kraton G1657	39,7	PP 3445	12,6	No superado
15	Engage 8200G	65,3	M6060	6,5	Superado
16	Engage 8200G	68,5	M6060	10	Superado
17	Engage 8200G	57,1	M6060	8,8	Superado
18	Engage 8200G	57	M6060	10	Superado
19	Engage 8200G	70,2	M6060	12	Superado
20	Engage 8200G	44,3	M6060	7,5	Superado
21	Engage 8200G	57,7	M6060	7,8	Superado
22	Engage 8200G	63,7	M5865	6,2	Superado
23	Engage 8200G	69,5	M5865	8	Superado
24	Engage 8200G	65,5	M5865	10,5	Superado
25	Engage 8200G	68,8	M5865	14,6	Superado

30 El EC-1 (Ejemplo comparativo 1) representa el resultado de utilizar una película monocapa compuesta del copolímero EVA. En el EC-1, la película no resistió la etapa 1 de estiramiento radial, y no se obtuvo ninguna

corona formada previamente. Los Ejemplos 13 y 14 dieron buenos resultados en la etapa 1, pero en estos Ejemplos había defectos obvios que hacían inservibles las coronas formadas previamente.

Ejemplos 26-46, Ejemplos comparativos 2-4

5

Evaluaciones de forma de las coronas múltiples

Se prepararon películas mediante coextrusión como se describe en los Ejemplos 1-25. Las construcciones de las películas utilizadas en los Ejemplos 26-46 y en los Ejemplos comparativos 2-4 se muestran a continuación en la Tabla 4.

10

Tabla 4. Construcciones de película utilizadas en los Ejemplos 26-46 y en los EC-2, 3 y 4

Ejemplos n.º	Material de núcleo	Espesor	Material de piel	Espesor
26, 33, 40	Vector 4111	199	PP 7C12N	4,2
27, 34, 41	Kraton 1106	88,9	PP 3445	5,5
28, 35,42	Vector 4111	141,6	PE 4023	18,1
29, 36, 43	Kraton G1657	39,7	PP 3445	12,6
30, 37, 44	Engage 8200G	66,3	HDPE M6060	6,4
31, 38, 45	Engage 8200G	75,1	HDPE M6060	12,5
32, 39, 46	Engage 8200G	66	PP7C12N	6
EC-2, EC-3, EC-4	Película de capa única de copolímero de EVA	76,2	n/a	n/a

15 Cada película se evaluó en dos pruebas de tracción; la primera, una prueba de alargamiento cíclico en dos etapas hasta un alargamiento total del 250 % y del 325 % (prueba de extensión posterior de la película), y la segunda una prueba de alargamiento cíclico en dos etapas hasta un alargamiento total del 500 al 600 % (prueba de extensión de película anterior). Las dos pruebas se utilizaron para identificar películas adecuadas para la formación de coronas posteriores y coronas anteriores, respectivamente. Las coronas anteriores con una relación de altura a diámetro de base mayor requieren que la película posea una mayor capacidad de estiramiento radial que la requerida para las coronas posteriores.

20

Los parámetros obtenidos incluyeron la extensión máxima deseada (extensión máxima real cuando la película no lograba la extensión máxima deseada), la carga de tracción para la extensión máxima, y la recuperación elástica (%) para una carga de tracción de 2 newtons (N) y 0 N. La extensión máxima resultaba de interés para determinar si la película era capaz de experimentar una elongación suficiente para hacer posible el proceso de formación de coronas. La carga para la extensión máxima y el porcentaje de recuperación para la carga de tracción de 2 N se utilizaron para caracterizar las fuerzas aplicadas por la película a la corona después de formarla y retirarla del molde. Dicha fuerza puede dar lugar a la deformación de la corona formada previamente a lo largo del tiempo, al menos hasta que la fuerza se reduce de tal modo que la pasta de *composite* de la corona formada previamente es capaz de soportar la carga aplicada desde la película. Los resultados de dichos parámetros para ambas pruebas se resumen a continuación en las Tablas 5 y 6.

25

30

Tabla 5. Resultados de prueba de extensión de película posterior (extensión del 325 %)

35

Ejemplos n.º	Prueba 325 %			
	Extensión máx. (%)	Carga máx. (N)	% recuperación (2 N)	% recuperación (-0 N)
26, 33, 40	325	10	71 %	93 %
27, 34, 41	325	9	6 %	80 %
28, 35, 42	325	8,6	51 %	86 %
29, 36, 43	325	15,6	6 %	44 %
30, 37, 44	325	13	18 %	53 %
31, 38, 45	325	16,9	14 %	51 %
32, 39, 46	325	16,4	17 %	48 %
EC-2, EC-3, EC-4	325	29,8	13 %	47 %

Tabla 6. Resultados de prueba de extensión de película anterior (extensión del 600 %)

Ejemplos n.º	Prueba 600 %			
	Extensión máx. (%)	Carga máx. (N)	% recuperación (2 N)	% recuperación (~0 N)
26, 33, 40	600 %	16,1	81,2	94,7 %
27, 34, 41	600 %	15,3	9,3	77,0 %
28, 35, 42	600 %	15	63,8	91,0 %
29,36, 43	534 %	26,1	n/a	n/a
30, 37, 44	600 %	20,1	12,5	35,0 %
31, 38, 45	600 %	22	13,3	53,3 %
32, 39, 46	566 %	27,9	n/a	n/a
EC-2, EC-3, EC-4	378 %	37,8	n/a	n/a

5 Se formaron coronas formadas previamente en muestras de cada película introduciendo un volumen conocido de *composite* en un molde intermedio, en donde el *composite* está parcialmente encerrado por la película como en los Ejemplos 1-25. El *composite* (pasta) utilizado fue el *composite* descrito anteriormente en la Tabla 2. La pasta se transformó posteriormente en coronas formadas previamente como se describe en los Ejemplos 1-25, salvo que se utilizaron las formas de un molar maxilar, un incisivo maxilar, y un incisivo mandibular. Las películas utilizadas para formar dichas coronas experimentaron un estiramiento radial del 571 %, 649 % y 838 %, respectivamente, con respecto a la relación del área inicial al área final de la película utilizada en el proceso de formación de corona. La película que rodeaba cada corona formada previamente se examinó visualmente para determinar la presencia de pinchazos o roturas. Las coronas se examinaron también inmediatamente después de su formación para determinar la presencia de defectos visuales obvios que pudieran menoscabar su utilidad y se evaluaron según una escala de 3 niveles; una corona no apta presentaba defectos visuales que la harían no deseable o no utilizable por el dentista; una corona valorada con un suficiente presentaba defectos menores que podían ser fácilmente compensados por el dentista; una corona apta, en cambio, era una corona útil exenta de defectos menores visibles.

20 Las coronas formadas previamente resultantes se almacenaron en condiciones ambientales durante un periodo mínimo de 48 h para permitir la relajación de tensiones de la película. A continuación, las coronas se curaron y se midieron utilizando un micrómetro digital Starret, número de modelo 2600-7 (L.S. Starrett Corporation, Athol, MA, EE. UU.). El micrómetro utilizaba puntos de aguja opuestos o placas planas opuestas para la medición, según fuera adecuado para la dimensión dada. Se midió la altura de corona de las coronas (incisivas) anteriores. Se registró un total de 5 dimensiones de coronas (molares) posteriores); la altura de corona, la dimensión de base en la línea de unión del molde, la dimensión de la base perpendicular a la línea de unión del molde, el diámetro mínimo de la pared de corona a lo largo de la línea de unión (PL) del molde, y el diámetro mínimo de la pared de corona perpendicular a la PL del molde. Los diámetros de base y los diámetros mínimos se promediaron para obtener un valor representativo. Diversas películas, incluidas las utilizadas en los ejemplos comparativos EC-2, EC-3 y EC-4 dieron lugar a un mayor diámetro en la base de la corona formada previamente en comparación con el mínimo, una característica ajena al diseño de una corona y que no es deseable. Se cree que este ensanchamiento en la base se debe a los esfuerzos residuales de la película. El porcentaje de ensanchamiento determinado en las coronas molares maxilares se determinó como la diferencia en % promedio entre el diámetro de pared mínimo y el diámetro de la base. La relación de altura a diámetro promedio de la base se define como la relación de altura máxima de la corona al promedio del diámetro de base en la línea de unión del molde y en perpendicular a las direcciones de la línea de unión del molde. Los resultados se resumen en las Tablas 7, 8 y 9 siguientes.

Tabla 7. Evaluación de conformación de corona de incisivo maxilar, Ejemplos 26-32 y EC-2.

Ejemplo	Incisivo maxilar		
	Resistencia de la película	Calidad de la corona	Altura (mm)
26	Superado	No superado	10,97
27	Superado	Superado	11,85
28	Superado	No superado	n/a
29	No superado	No superado	n/a
30	Superado	Superado	11,84

31	Suficiente	Suficiente	12,12
32	Suficiente	Suficiente	11,94
EC-2	No superado	No superado	n/a

Tabla 8. Evaluación de conformación de corona incisiva mandibular, Ejemplos 33-39 y EC-3

Ejemplo	Incisivo mandibular		
	Resistencia de la película	Calidad de la corona	Altura (mm)
33	Superado	No superado	9,54
34	No superado	No superado	n/a
35	No superado	No superado	n/a
36	No superado	No superado	n/a
37	Superado	Superado	10,24
38	Superado	Superado	10,24
39	No superado	No superado	n/a
EC-3	No superado	No superado	n/a

5 Tabla 9. Evaluación de corona de molar maxilar, Ejemplos 40-46 y EC-4.

Ej.	Resistencia de la película	Calidad de la corona	Diámetro en la PL del molde (mm)		Diámetro perpendicular a la PL (mm)		Altura (mm)	% promedio de ensanchamiento	Relación altura/diámetro de base promedio
			Deseado 9,27 mm		Deseado 9,83 mm				
			Base	Min	Base	Min			Deseado 0,89
40	Superado	No superado	10,58	9,12	10,50	9,25	7,06	14,8 %	0,67
41	Superado	Superado	9,48	8,80	9,55	9,30	7,74	5,2 %	0,81
42	Superado	No superado	10,58	9,54	11,14	10,23	7,21	9,9 %	0,67
43	Superado	Superado	9,71	8,68	9,83	9,06	7,88	10,2 %	0,81
44	Superado	Superado	8,35	8,35	9,26	9,26	7,86	0 %	0,89
45	Superado	Superado	8,37	8,37	9,23	9,23	7,62	0 %	0,86
46	Superado	Superado	9,05	8,44	9,42	9,23	7,57	4,6 %	0,82
EC-4	Superado	Superado	10,53	8,76	9,14	8,75	7,77	12,3 %	0,79

Los Ejemplos 40 y 42 no se evaluaron como “no superados” debido a la presencia de perforaciones de la película, sino debido a esfuerzos residuales en la película que ocasionaban una deformación, como muestra el hecho de que la relación de altura a diámetro promedio de la base era significativamente menor que la deseada. Por lo tanto, cabría esperar que una pasta más rígida presentara una mayor resistencia a dichos esfuerzos, y evitase el excesivo encogimiento en altura y ensanchamiento en la base que se observa en dicha prueba. Se prefieren valores de porcentaje de ensanchamiento inferiores al 12 %.

15 Ejemplo 47

Preparación de corona anterior con película multicapa con aditivo antiadherente

Se preparó una película multicapa como se describe en el Ejemplo 1 de la patente US-6.869.666, utilizando Kraton 1106 para el núcleo y PP 3445 para las capas de la piel, salvo que las capas de la piel estaban constituidas por una mezcla de polipropileno isotáctico (PP 3445) con un 4 por ciento en peso de aceite de silicona (DC 200, viscosidad de 5 milímetros cuadrados/segundo (5 centistoke) a 25 °C, Dow Corning, Midland, MI) preparada volteando los gránulos de polipropileno isotáctico con el aditivo de aceite de silicona antes de introducir los gránulos en el extrusor. Las coronas anteriores se prepararon utilizando el *composite* blando como se describe en los Ejemplos 1-25, con una altura deseada de 13,1 mm. La inspección visual de cada corona formada previamente indicó que la aproximación de la altura a la altura deseada era aceptable para el uso. Cada corona formada previamente resultante se almacenó posteriormente durante 24 horas, tras lo cual se examinó la corona formada previamente para evaluar la presencia de defectos como en los Ejemplos 1-25. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

30

Tabla 10. Corona anterior hecha con aditivo antiadherente en capas de piel de la película

5

Ejemplo	Núcleo	Espesor de núcleo (μm)	Piel	Espesor de piel (μm)	Altura (mm)	Puntuación visual (a.u.)
47	Kraton 1106	11,9	PP 3445/ Silicona	6,9	11,74	Superado

Se entenderá que no se pretende limitar esta invención a las realizaciones y ejemplos ilustrativos que se describen en la presente memoria sino únicamente en razón del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un artículo dental endurecible protegido que comprende:
 un artículo dental endurecible que comprende una base y al menos una superficie exterior que se extiende desde la base, en donde al menos la base y la al menos una superficie exterior del artículo dental endurecible comprenden un material dental endurecible; y
 10 una película polimérica multicapa en contacto con al menos una parte de la al menos una superficie exterior; en donde la película polimérica multicapa comprende al menos dos polímeros diferentes en capas distintas; **caracterizado por que** la película polimérica multicapa es estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área del 600 al 850 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de ser estirada radialmente.
- 15 2. El artículo de la reivindicación 1, en donde los al menos dos polímeros diferentes difieren entre sí en una característica seleccionada del grupo que consiste en composición, cristalinidad, módulo, elongación máxima, carga de recuperación, energía de superficie, una propiedad óptica y una combinación de las mismas.
- 20 3. El artículo de la reivindicación 1 o 2, en donde la película polimérica multicapa tiene una recuperación elástica no superior al 85 por ciento para una carga de tracción inferior a 0,044 newtons después de la recuperación desde una extensión máxima de al menos el 325 por ciento.
- 25 4. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la película polimérica multicapa tiene una recuperación elástica inferior al 30 por ciento para una carga de tracción de 1,8 a 2,2 newtons después de la recuperación desde una extensión máxima de al menos el 325 por ciento.
- 30 5. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material dental endurecible tiene una dureza de pasta a 28 °C de al menos 400 g y no superior a 4000 g.
- 35 6. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la película polimérica multicapa ejerce una carga de tracción no superior a 30 newtons para una extensión máxima de al menos el 325 por ciento.
7. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la película polimérica multicapa tiene una extensión máxima de al menos el 600 por ciento.
- 40 8. El artículo de la reivindicación 7, en donde la película polimérica multicapa ejerce una carga de tracción no superior a 30 newtons para la extensión máxima.
9. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la película polimérica multicapa se estira radialmente sin ocasionar una perforación en la película polimérica multicapa.
- 45 10. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la película polimérica multicapa comprende al menos dos capas, incluida una primera capa exterior y una segunda capa de núcleo.
- 50 11. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la película polimérica multicapa comprende al menos tres capas, incluida una primera capa exterior, una segunda capa de núcleo y una tercera capa exterior.
- 55 12. El artículo de la reivindicación 11, en donde la primera capa exterior y la tercera capa exterior ejercen sustancialmente la misma carga de recuperación.
- 60 13. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde cada capa exterior comprende un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polipropileno, poli(etileno-co-propileno), poli(etileno-co-hexeno), poli(etileno-co-octeno), poli(etileno-co-buteno), poli(etileno-co-acetato de vinilo), poli(etileno-co-alcohol vinílico), un poliuretano y una combinación de los mismos.
- 65 14. El artículo de la reivindicación 13, en donde el polímero termoplástico se selecciona del grupo que consiste en polipropileno isotáctico, copolímero de impacto de poli(etileno-co-propileno), polietileno de alta densidad y una combinación de los mismos.
15. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en donde la segunda capa de núcleo comprende un material elástico, un material plástico, o una combinación de los mismos, en donde la capa de núcleo tiene un valor de elongación de rotura por tracción de al menos el 350 por ciento.
16. El artículo de la reivindicación 15, en donde la segunda capa de núcleo comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polietileno de baja densidad lineal, polietileno de muy baja

- densidad, polietileno de ultrabaja densidad, copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de bloques de estireno-etileno-co-butileno, poliuretanos elastoméricos, poli(etileno-co-acetato de vinilo), copolímeros elastoméricos de etileno-propileno, terpolímeros elastoméricos de etileno-propileno-dieno, poli(etileno-co-hexano), poli(etileno-co-octeno), poli(etileno-co-butano) y una combinación de los mismos.
- 5
17. El artículo de la reivindicación 16, en donde la segunda capa de núcleo comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polietileno de muy baja densidad, polietileno de ultrabaja densidad, copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de bloques de estireno-etileno-co-butileno-estireno, y una combinación de los mismos.
- 10
18. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde la base tiene un porcentaje promedio de extensión inferior al 12 por ciento.
- 15
19. El artículo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde el material dental endurecible es un *composite* fotopolimerizable que comprende un sistema de resina, un sistema de cargas, y un sistema iniciador, y en donde el *composite* fotopolimerizable es autoportante y maleable.
- 20
20. Un kit que comprende una pluralidad de artículos dentales endurecibles protegidos de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
21. Un método para fabricar un artículo dental endurecible protegido, comprendiendo el método:
- 25
- proporcionar una primera cavidad de molde en forma de un artículo dental endurecible, en donde la primera cavidad de molde comprende una abertura y superficies que definen la forma, extendiéndose las superficies desde la abertura;
- introducir un material dental endurecible y una película polimérica multicapa en la primera cavidad de molde, en donde la película polimérica multicapa está entre el material dental endurecible y las superficies que definen la forma, en donde la película polimérica multicapa es estirada radialmente por el artículo dental endurecible hasta un área del 600 al 850 por ciento del área de la película polimérica multicapa antes de estirla radialmente, y en donde el material dental endurecible se forma en el artículo dental endurecible que comprende una base y al menos una superficie exterior que se extiende desde la base, correspondiendo la superficie a las superficies de la primera cavidad de molde que definen la forma; y
- 30
- 35
- retirar el artículo dental endurecible de la primera cavidad de molde; en donde la película polimérica multicapa está en contacto con al menos una parte de la al menos una superficie exterior; y en donde la película polimérica multicapa comprende al menos dos polímeros diferentes en capas distintas.

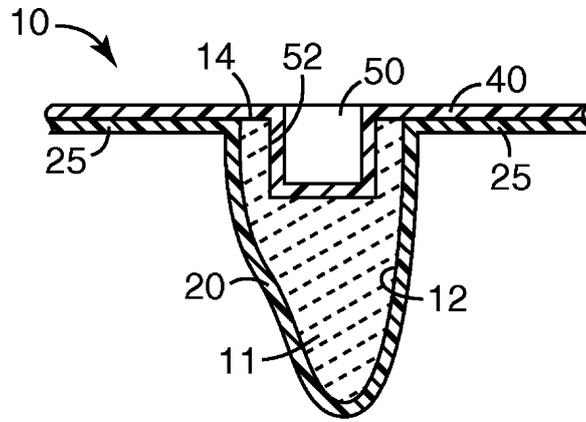


Fig. 1

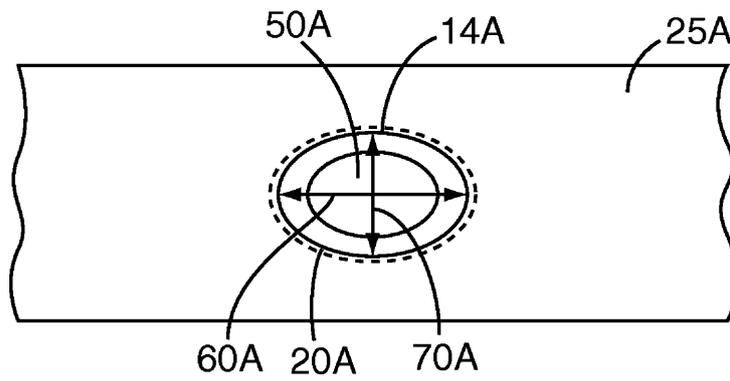


Fig. 1A

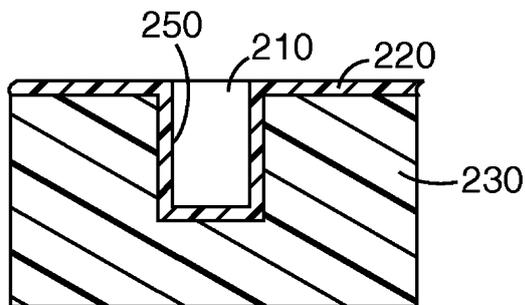


Fig. 3

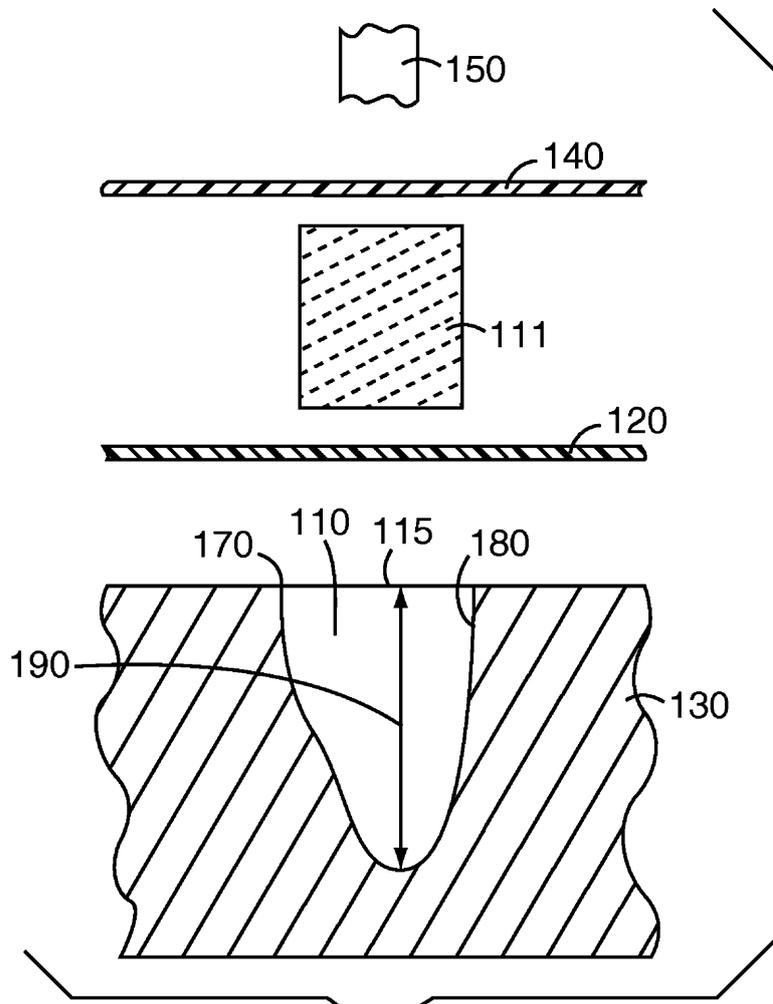


Fig. 2

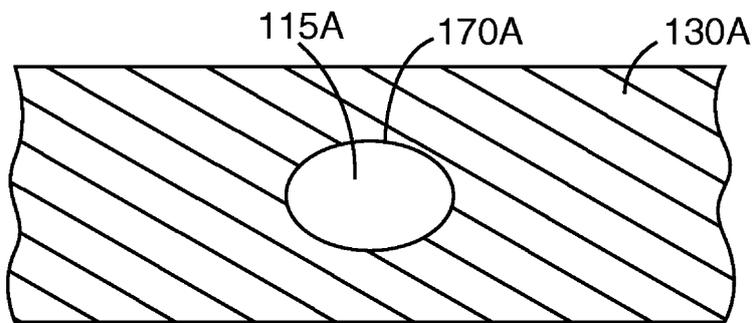


Fig. 2A