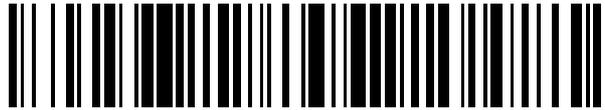


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 838**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)

A61K 6/02 (2006.01)

A61K 6/027 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2015 E 15186958 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3147707**

54 Título: **Barbotina de cerámica y vitrocerámica para estereolitografía**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BONDERER, LORENZ JOSEF y
LAUBERSHEIMER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

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

ES 2 733 838 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

Barbotina de cerámica y vitrocerámica para estereolitografía.

5 La presente invención se refiere a barbotinas para la producción estereolitográfica de cuerpos moldeados de cerámica o vitrocerámica, tales como incrustaciones intracoronarias (del inglés, *inlays*), incrustaciones extracoronarias (del inglés, *onlays*), carillas, coronas, puentes y estructuras de soporte dentales.

10 Con el término "prototipado rápido" (PR) se agrupan procedimientos de fabricación generativa en los que a partir de datos de construcción asistidos por ordenador (datos CAD) se producen modelos o componentes tridimensionales (A. Gebhardt, Vision of Rapid Prototyping, Ber. DGK 83 (2006) 7-12). A este respecto, se trata de procedimientos tales como, por ejemplo, estereolitografía (SL), sinterización selectiva por láser (SLS), impresión 3D, modelado por deposición fundida (FDM), impresión por chorro de tinta (IJP), trazado 3D, modelado por múltiples chorros (MJM), fabricación de forma libre sólida (SFF), fabricación de objetos laminados (LOM), formación de polvo con láser (LPF) e impresión por chorro cerámico directo (DCJP), con los que se pueden producir modelos, 15 piezas de construcción o piezas moldeadas también en series pequeñas de forma económica (A. Gebhardt, Generative Fertigungsverfahren, 3ª ed., Carl Hanser Verlag, Múnich 2007, 77 y siguientes). La estereolitografía es un procedimiento de PR (A. Beil, Fertigung von Mikro-Bauteilen mittels Stereolithographie, Dusseldorf 2002, VDI-Verlag 3 y siguientes), con el que se construye una pieza moldeada sobre la base de datos CAD en capas a partir de una resina monomérica líquida y endurecible. 20

Los procedimientos estereolitográficos para la producción de piezas moldeadas dentales, tales como incrustaciones intracoronarias, coronas o puentes, son ventajosos, sobre todo, en el caso de materiales cerámicos, ya que con estos es posible una simplificación significativa de los procesos de moldeo y fundición o las 25 operaciones de fresado y rectificado llevados a cabo en el laboratorio dental con un considerable esfuerzo manual y simultáneamente se puede evitar la gran pérdida de material que se produce en procedimientos no generativos. Dado que actualmente está establecida una cadena de procesos digital completa, las etapas clásicas del proceso para la producción de, por ejemplo, estructuras de puente de varias unidades (alineación en el articulador, modulación de la cera, embebidio y fundición) se pueden sustituir por la digitalización del modelo, la construcción virtual del cuerpo moldeado dental y su fabricación estereolitográfica generativa. 30

En la fabricación estereolitográfica de piezas moldeadas cerámicas, en primer lugar se produce una pieza en verde cerámica mediante el endurecimiento por radiación en capas de una barbotina de cerámica fluida que, a continuación, después del desaglutinado, se sinteriza para proporcionar un cuerpo moldeado cerámico denso. La 35 pieza en verde se denomina también compactado crudo. Se denomina desaglutinado a la eliminación del aglutinante. En este caso, el aglutinante utilizado generalmente se elimina mediante calentamiento de la pieza en verde a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 600 °C. Es esencial evitar en gran medida la formación de grietas y deformaciones. Mediante el desaglutinado de la pieza en verde se produce el denominado cuerpo blanco. Durante el desaglutinado, el aglutinante se degrada por medio de procesos térmicos y termoquímicos dando 40 componentes volátiles.

El desaglutinado es una etapa crítica del procedimiento. Existe a este respecto un gran riesgo de que el componente se vea dañado por los gases que se producen durante la descomposición de la matriz orgánica y por la presión ejercida por los mismos. Es particularmente alto el riesgo de que pequeños defectos entre las capas de 45 construcción individuales durante el desaglutinado provoquen grietas o incluso la destrucción completa del componente. Este riesgo puede reducirse aumentando el tiempo de desaglutinado, pero esto prolonga en gran medida el tiempo de proceso.

La sinterización del cuerpo blanco se realiza en el horno de sinterización durante la cocción a alta temperatura. A 50 este respecto se produce la compactación y la solidificación del polvo cerámico finamente dividido mediante el efecto de una temperatura inferior a la temperatura de fusión de los componentes principales, por lo que el componente poroso se vuelve más pequeño y aumenta su resistencia.

El documento US 5.496.682 divulga unas composiciones fotoendurecibles para la producción mediante estereolitografía de cuerpos tridimensionales que contienen del 40 al 70% en volumen de partículas cerámicas o 55 metálicas, del 10 al 35% en peso de monómero, del 1 al 10% en peso de fotoiniciador, del 1 al 10% en peso de dispersante y preferentemente también disolventes, plastificantes y agentes de acoplamiento.

La patente US nº 6.117.612 describe resinas para la producción estereolitográfica de piezas cerámicas o metálicas sinterizadas. Las resinas tienen una viscosidad inferior a 3000 mPa · s. Para su fabricación se utilizan monómeros 60 de baja viscosidad, preferentemente en solución acuosa. Mediante la utilización de dispersantes se logra un alto contenido de sólidos con una viscosidad reducida.

El documento DE 10 2005 058 116 A1 divulga suspensiones para la producción estereolitográfica de implantes de 65 cerámica del modo descrito en el documento US 6,117,612 que no contienen diluyentes tales como agua o disolventes orgánicos, ya que estos aumentarán la viscosidad por evaporación local durante la entrada de energía.

La viscosidad de la suspensión se ajusta a un valor inferior a 20 Pa · s mediante la variación de la concentración de un dispersante. El dispersante utilizado son sales de alquilamonio de copolímeros con grupos ácidos, pudiendo estos también recubrir las partículas del polvo cerámico.

5 En el documento US 2005/0090575 A1 se describen procedimientos y composiciones para la producción estereolitográfica de componentes cerámicos. Se indica que los cuerpos moldeados fabricados con los materiales líquidos conocidos por la patente US nº 5.496.682 son blandos y, por lo tanto, requieren una etapa de endurecimiento adicional para evitar deformaciones durante la cocción, mientras que los cuerpos moldeados obtenidos a partir de materiales pastosos acumulan tensiones internas durante el desaglutinado que son causantes de fisuras durante la sinterización. Para evitar estos problemas, se utilizan plastificantes y se elige la cantidad de polvo cerámico de forma que la viscosidad de las composiciones sea de por lo menos 10.000 Pa · s.

15 Por el documento EP 2 233 449 A1 se conocen unas barbotinas para la fabricación de piezas moldeadas de cerámica mediante el proceso de impresión con chorro de tinta de fusión en caliente que contienen unas partículas de cerámica, cera y por lo menos una cera polimerizable por radicales y proporcionan la pieza en verde, que se puede desaglutinar sin que se agriete. Una desventaja de estas barbotinas es que tienden a desmezclarse en estado líquido en caso de un reposo prolongado. Esto no es crítico en los procesos de chorro de tinta de fusión en caliente, porque las barbotinas solo están presentes en forma líquida durante el proceso de impresión, es decir, durante un período de tiempo relativamente corto. Sin embargo, en el caso de procedimientos estereolitográficos, las barbotinas deben ser estables en forma líquida durante períodos más prolongados, es decir, en particular, las partículas dispersas en la barbotina no deben sedimentarse prematuramente, lo que representa un problema particular con respecto a la fracción de volumen lo más elevada posible deseada de las partículas cerámicas en la barbotina. El documento EP2151214 A1 divulga una barbotina que puede contener un dispersante. Como dispersante se mencionan polímeros no iónicos.

25 Los documentos US 2007/249770, EP0130031 A2, US2003/109588 y WO2015/111366 divulgan composiciones, entre otras barbotinas, que pueden contener un tensioactivo no iónico.

30 Además, las barbotinas para procesos estereolitográficos deben presentar una reactividad elevada y, por lo tanto, posibilitar tiempos cortos de exposición a la luz y de proceso. Deben garantizar una buena resistencia de la pieza en verde y una buena estabilidad dimensional, alta exactitud y precisión después del desaglutinado, la sinterización y la limpieza final del cuerpo.

35 Las barbotinas conocidas no son óptimas con respecto a los requisitos anteriores para los procesos estereolitográficos. Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar una barbotina fotopolimerizable mejorada para la producción estereolitográfica de piezas moldeadas cerámicas y vitrocerámicas que cumplan los requisitos anteriores y no presenten las desventajas mencionadas. Las barbotinas deben ser estables a la sedimentación, especialmente en estado líquido. Deben proporcionar piezas en verde con alta densidad verde y solidez, que se puedan desaglutinar sin deformación, formación de agrietamientos o formación de tensiones. Las piezas en verde deben conducir en la sinterización a cerámicas de alta resistencia, que sean adecuadas para fines dentales.

Según la invención, este objetivo se alcanza mediante barbotinas, que contengan

- 45 (a) por lo menos un monómero polimerizable por radicales,
 (b) por lo menos un fotoiniciador,
 (c) unas partículas de cerámica y/o de vitrocerámica y
 (d) por lo menos un tensioactivo no iónico.

50 Los tensioactivos no iónicos son sustancias con propiedades tensioactivas que no forman iones en medios acuosos. Son moléculas que presentan una parte hidrófoba y una parte hidrófila. Mediante la elección de la longitud y el tipo de partes hidrófobas y de partes hidrófilas, se puede ajustar la hidrofobicidad general de las moléculas.

55 El tensioactivo no iónico (d) es un tensioactivo que tiene un punto de fusión comprendido entre 30 °C y 120 °C, preferentemente entre 40 °C y 100 °C, de forma más preferida entre 40 °C y 60 °C.

Según la invención se prefieren tensioactivos no iónicos con un valor HLB en el intervalo comprendido entre 3 y 16, en particular entre 4 y 13 y muy particularmente, entre 4 y 10. El valor HLB se determina mediante el procedimiento de Griffin.

60 Los tensioactivos no iónicos (d) preferidos son los etoxilatos de alcoholes grasos, oxoalcoholes o ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos de azúcares y azúcares hidrogenados, alquiglicósidos y polímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, en particular co-oligómeros de bloques de cadena corta.

65 Son particularmente preferidos ésteres de ácidos grasos de azúcares hidrogenados, especialmente aquellos con la fórmula R'-CO-O-azúcar, en la que R' es un radical alquilo ramificado o preferentemente lineal que presenta de

10 a 25 átomos de carbono, preferentemente 12 a 22 átomos de carbono. Son particularmente preferidos restos alquilo lineales con 16 a 22 átomos de carbono. "Azúcar" representa un resto azúcar hidrogenado, que está preferentemente etoxilado de 1 a 5 veces. Son muy particularmente preferidos ésteres de ácidos grasos de sorbitol, especialmente estearatos de sorbitán, tales como, por ejemplo, monoestearato de sorbitán (CAS 1338-41-6).

Otro grupo particularmente preferido de tensioactivos son etoxilatos de ácidos grasos, especialmente aquellos con la fórmula general $R''-(CO)-(OCH_2CH_2)_m-OH$, en la que R'' es un resto alquilo ramificado o preferentemente lineal que presenta entre 10 y 25 átomos de carbono, preferentemente entre 12 y 22 átomos de carbono. Son particularmente preferidos restos alquilo lineales con entre 16 y 22 átomos de carbono. m es un número entero comprendido entre 2 y 20, preferentemente entre 2 y 10 y de forma particularmente preferida entre 2 y 6.

Los tensioactivos muy particularmente preferidos según la invención son etoxilatos de alcoholes grasos, en particular polialquilenglicoléteres con la fórmula general $R-(OCH_2CH_2)_n-OH$ en la que R es un resto alquilo que presenta de 10 a 20 átomos de carbono y n es un número entero de 2 a 25. R puede ser un resto alquilo ramificado o preferentemente lineal, siendo preferidos restos alquilo con 12 a 22 átomos de carbono y especialmente restos alquilo lineales con 12 a 22 átomos de carbono. Los restos alquilo muy particularmente preferidos son laurilo, cetilo, cetearilo y estearilo.

Los polialquilenglicoléteres pueden obtenerse mediante reacción de los alcoholes grasos correspondientes con óxido de etileno (OE). El índice n indica el número de restos óxido de etileno. Se prefieren los polialquilenglicoléteres con 2 a 21 ($n = 2-21$), en particular, entre 2 y 12 ($n = 2$ a 12) y muy particularmente, entre 2 y 5 ($n = 2$ a 5) restos óxido de etileno.

Los ejemplos de polialquilenglicoléteres preferidos según la invención son compuestos en los que R es un resto cetilo (resto C_{16}) y n es 20 y en particular 2. Estos compuestos tienen las denominaciones INCI *ceteth-2* y *ceteth-20*. El *ceteth-2* tiene por ejemplo la fórmula $C_{16}H_{33}-(OCH_2CH_2)_2OH$.

Más preferidos son los compuestos en los que R es un resto estearilo (resto C_{18}) y n es 2, 10, 20 o 21. Estos compuestos tienen las denominaciones INCI *steareth-2*, *steareth-10*, *steareth-20* y *steareth-21*. El *steareth-2* tiene, por ejemplo, la fórmula $C_{18}H_{37}-(OCH_2CH_2)_2OH$.

Los tensioactivos no iónicos muy particularmente preferidos son *steareth-20* (HLB = 15.3), *steareth-10* (HLB = 12.4), *ceteth-20* (HLB = 12.9) y especialmente *steareth-2* (HLB = 4.9) y *ceteth-2* (HLB = 5.3).

También se pueden utilizar mezclas de diferentes tensioactivos no iónicos y en particular diferentes polialquilenglicoléteres.

INCI significa *Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos*. Es una directriz internacional para la correcta indicación de los ingredientes de los cosméticos. Según la invención, se ha descubierto, sorprendentemente, que la utilización de tensioactivos no iónicos que se utilizan habitualmente para la fabricación de productos cosméticos y farmacéuticos, mejora significativamente las propiedades de las barbotinas para la producción estereolitográfica de cuerpos cerámicos y vitrocerámicos.

Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos que se utilizan según la invención pueden mezclarse homogéneamente con monómeros polimerizables por radicales y en particular con acrilatos y metacrilatos y que no perjudican la polimerización de estos monómeros. En el procesamiento estereolitográfico de la barbotina según la invención en estado líquido se puede asegurar una alta reactividad y tiempos de exposición a la luz y de proceso cortos. Es ventajoso que los tensioactivos no iónicos también se puedan mezclar fácilmente con monómeros polares de cadena corta y fuertemente reactivos.

Los componentes de la barbotina se pueden mezclar de forma homogénea por encima del punto de fusión del componente (d) y se solidifican por debajo del punto de fusión de (d) de forma homogénea. La sedimentación de las partículas de cerámica y vitrocerámica se evita eficazmente por debajo del punto de fusión del componente (d). Esto garantiza la estabilidad de la mezcla durante mucho tiempo.

Los tensioactivos no iónicos según la invención son sólidos a temperatura ambiente. Esto tiene la consecuencia de que conducen a la solidificación de las barbotinas, es decir, las barbotinas tienen una consistencia de pasta a sólida a temperatura ambiente. Una ventaja de ello es que la solidificación homogénea evita la sedimentación de las partículas cerámicas y, por lo tanto, la estabilidad en almacenamiento aumenta notablemente cuando se almacenan a temperatura ambiente en estado sólido. Además, los tensioactivos no iónicos mejoran la resistencia de los objetos polimerizados (piezas en verde) a temperatura ambiente en comparación con las piezas en verde de barbotinas sin el componente (d).

No obstante, es particularmente ventajoso que los tensioactivos no iónicos que se utilizan según la invención también eviten eficazmente la sedimentación prematura de las partículas de cerámica y/o de vitrocerámica en estado líquido, dando como resultado una alta estabilidad de las barbotinas durante el procesamiento.

Debido a las buenas propiedades de dispersión de los tensioactivos no iónicos para partículas de cerámica y de vitrocerámica, las barbotinas también pueden llenarse en un grado significativamente más elevado con polvo de cerámica y/o de vitrocerámica, lo que da como resultado una mayor densidad verde.

Una ventaja adicional de los tensioactivos no iónicos (d) preferidos según la invención es que se funden durante el desaglutinado y fluyen fuera de la matriz debido a sus pesos moleculares relativamente bajos. No impiden el desaglutinado, sino que más bien crean canales tales como grietas o incluso la destrucción del cuerpo moldeado de la matriz orgánica y, por lo tanto, facilitan el desaglutinado.

Si, en el caso de una pieza moldeada polimerizada producida a partir de una mezcla llena de partículas cerámicas, la matriz orgánica se elimina pirolíticamente ("proceso de desaglutinado"), las moléculas del tensioactivo no iónico (d) que se encuentran entre las cadenas de polímero saldrán del cuerpo moldeado en forma líquida durante el proceso de calentamiento en el horno, antes de que las porciones polimerizadas de la mezcla se despolimericen y después se pirolícen. El riesgo de defectos tales como grietas o incluso la destrucción del cuerpo moldeado durante el proceso de desaglutinado se reduce, por lo menos en gran medida, y generalmente se elimina por completo. Además, por el flujo de salida del componente (d) ya se elimina una parte de la masa orgánica a una temperatura comparativamente baja, y el proceso de calentamiento adicional hasta la eliminación completa de todas las fracciones orgánicas se puede llevar a cabo rápidamente, mientras que hasta la fecha solo han sido posibles velocidades de calentamiento relativamente bajas.

Las barbotinas según la invención proporcionan una buena resistencia de la pieza en verde y una alta estabilidad dimensional, exactitud y precisión después del desaglutinado, la sinterización y la limpieza. Durante la sinterización, se puede lograr fácilmente una densidad > 98% de la densidad teórica.

Las barbotinas según la invención contienen como monómero (a) por lo menos un (met)acrilato y/o (met)acrilamida, preferentemente (met)acrilatos monofuncionales o polifuncionales o sus mezclas. Son particularmente preferidos materiales que como monómero polimerizable por radicales contienen por lo menos un (met)acrilato polifuncional o una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales. Por (met)acrilatos monofuncionales se entiende compuestos con un grupo polimerizable por radicales, por (met)acrilatos polifuncionales compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 6, grupos polimerizables por radicales.

Los ejemplos de (met)acrilatos monofuncionales o polifuncionales particularmente adecuados son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E), di(met)acrilato de bisfenol A, bis-G(M)A (un producto de adición de ácido (met)acrílico y bisfenol A-diglicidiléter), di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, di(met)acrilato de bisfenol A con 3 (SR-348c = metacrilato; SR-349 = acrilato, empresa Sartomer) o 2 grupos etoxi (SR-348L = metacrilato, empresa Sartomer), 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UD(M)A (un producto de adición de (met)acrilato de 2-hidroxietilo y 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexa-metilen-1,6-diisocianato), di(met)acrilato de di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- o hepta-etilenglicol, di(met)acrilato de di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- o hepta-propilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritrol, así como di- y tri-(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA), di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol o (met)acrilatos de poliéter, de poliéster, de epoxi, de uretano oligoméricos y di(met)acrilato de triciclodecanodimetanol.

Son particularmente preferidos acrilatos y metacrilatos mono-, di-, trifuncionales con peso molecular < 1000 g/mol, tales como, por ejemplo, diacrilatos de uretano alifáticos, ésteres de HEA de ácido ftálico (Photomer 4173), ésteres de di-di-HEA de ácido piromelítico (HEA = acrilato de 2-hidroxietilo), di(met)acrilato de bisfenol A, Bis-G(M)A (un producto de adición de ácido (met)acrílico y bisfenol-A-diglicidiléter, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado o propoxilado, tal como di(met)acrilato de bisfenol A (SR-348c, SR-349, SR-348L), 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UD(M)A, di(met)acrilato de trietilenglicol (TEGD(M)A), tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado o propoxilado, por ejemplo tri(met)acrilato de trimetilolpropano propoxilado 3 veces (Sartomer SR-492) y diacrilato de tripropilenglicol. Estos monómeros se caracterizan por una alta reactividad/una alta conversión de doble enlace, buenas propiedades mecánicas, una contracción de polimerización reducida y una viscosidad relativamente baja.

También son monómeros adecuados acrilamidas tales como N-etilacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N-(2-hidroxietil)acrilamida, N,N'-dietil-1,3-bis(acrilamido)-propano y 1,4-bis(acrilamido)butano. A este respecto, las bisacrilamidas se utilizan preferentemente en exceso en comparación con las monoacrilamidas en el aglutinante orgánico.

Las propiedades de la barbotina antes y después del fotoendurecimiento pueden verse influidas por una combinación específica de monómeros. Las mezclas de monómeros monofuncionales y difuncionales se caracterizan por una viscosidad y reactividad relativamente bajas de la mezcla de resina, reduciéndose la viscosidad y la reactividad con el contenido de monómeros monofuncionales. Un contenido de monómeros monofuncionales garantiza una menor fragilidad y un desaglutinado más rápido de las piezas en verde obtenidas

mediante el fotoendurecimiento de las barbotinas. Las mezclas de monómeros difuncionales y trifuncionales presentan una mayor reactividad, aumentando la reactividad con el contenido de monómeros trifuncionales. El contenido de monómeros trifuncionales provoca una mayor fragilidad y un desaglutinado más lento de las piezas en verde.

5 La reactividad y la viscosidad de la mezcla de resina, así como la contracción de polimerización, se determinan adicionalmente por medio de la masa molar de los monómeros, reduciéndose la contracción de polimerización con el aumento de la masa molar, mientras que la viscosidad aumenta. Finalmente, por medio de la polaridad de los monómeros, la interacción con el material de la cuba estereolitográfica, tal como, por ejemplo, el hinchamiento del material de la cuba de polimerización, se verá influida. Como materiales de la cuba se utilizan a menudo elastómeros de silicona. Mediante la utilización de monómeros que contienen OH, se puede evitar en gran medida el hinchamiento de elastómeros de silicona.

15 Los fotoiniciadores (b) preferidos para el inicio de la fotopolimerización por radicales son benzofenona, benzoína y sus derivados o α -dicetonas o sus derivados, tales como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenil-1,2-propanodiol, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. De forma particularmente preferida se utilizan canforquinona (CQ) y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, y de forma muy particularmente preferida α -dicetonas en combinación con aminas como agentes reductores, tales como, por ejemplo, éster del ácido 4-(dimetilamino)benzoico (EDMAB), metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim-xilidina o trietanolamina.

20 Los fotoiniciadores particularmente preferidos son los fotoiniciadores de Norrish tipo I, sobre todo óxidos de monoacil- o bisacil-fosfina, y especialmente compuestos de monoaciltrialquil- o diacilialquil-germanio, tales como, por ejemplo, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietil-germanio (MBDEGe). A este respecto, también pueden utilizarse ventajosamente mezclas de diferentes fotoiniciadores, tales como, por ejemplo, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio en combinación con canforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico.

30 Son muy particularmente preferidos canforquinona (Nº CAS 10373-78-1) en combinación con 4-(dimetilamino)benzoato de etilo (EMBO, Nº CAS 10287-53-3), así como fotoiniciadores de Norrish tipo I, en particular óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (TPO, Nº CAS 75980-60-8), (2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato de etilo (TPO-L, Nº CAS 84434-11-7), óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (Irgacure 819, Nº CAS 162881-26-7), bis(2,6-difluoro-3-(1-hidropirrol-1-il)fenil)titanoceno (Irgacure 784, Nº CAS 125051-32-3), 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona (Irgacure 369, Nº CAS 119313-12-1), 1-butanona-2-(dimetilamino)-2-(4-metilfenil)metil-1-4-(4-morfolinil)-fenilo (Irgacure 379, Nº CAS 119344-86-4) y muy particularmente bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio (MBDEGe; K69).

35 Como componente (c), las barbotinas según la invención contienen unas partículas de cerámica y/o de vitrocerámica.

40 Por cerámicas se entienden materiales inorgánicos que presentan una estructura cristalina y generalmente se producen a partir de los polvos correspondientes. La fabricación de cerámica se realiza preferentemente mediante sinterización (cerámica sinterizada). Las cerámicas de óxidos se obtienen preferentemente mediante la sinterización de polvos de óxido metálico tales como, por ejemplo, ZrO_2 o Al_2O_3 . Además, las cerámicas de óxido también pueden contener una o más fases de vidrio.

45 Son preferidas partículas cerámicas a base de ZrO_2 o Al_2O_3 , preferentemente ZrO_2 puro o Al_2O_3 puro, partículas a base de ZrO_2 estabilizado con HfO_2 , CaO, Y_2O_3 , CeO_2 y/o MgO, partículas a base de otros óxidos metálicos y materiales compuestos cerámicos, que se producen a partir de varios óxidos y, por lo tanto, se construyen a partir de diferentes fases de óxido cristalino, preferentemente $ZrO_2-Al_2O_3$, en particular $ZrO_2-Al_2O_3$ puro o ZrO_2 estabilizado con HfO_2 , CaO, Y_2O_3 , CeO_2 y/o MgO- Al_2O_3 .

50 El término "puro" debe entenderse como "químicamente puro", es decir, una cerámica de ZrO_2 o Al_2O_3 está construida solo a partir de ZrO_2 o Al_2O_3 . Las cerámicas estabilizadas contienen, además del óxido de base, tal como ZrO_2 o Al_2O_3 , un estabilizante, que preferentemente se selecciona de entre HfO_2 , CaO, Y_2O_3 , CeO_2 , MgO y mezclas de los mismos. El estabilizante se utiliza preferentemente en una cantidad del 3 al 5% en peso, con respecto a la masa de la cerámica estabilizada. Las cerámicas de ZrO_2 de alta resistencia contienen preferentemente de 3 a 5% en peso de Y_2O_3 (óxido de itrio) para estabilizar la estructura cristalina tetragonal. Esta cerámica de ZrO_2 se denomina Y-TZP (policristales de dióxido de circonio tetragonal estabilizado con itrio). Las partículas cerámicas que contienen solo óxido de base y estabilizante son particularmente preferidas.

60 Según la invención, se prefieren las barbotinas que contienen partículas de vitrocerámica como componente (c). Las vitrocerámicas son materiales que generalmente se producen a partir de vidrios amorfos, en particular vidrios de silicato, por cristalización controlada y en las que están presentes una fase de vidrio y una o más fases de cristal en estado sólido una al lado de la otra. En el caso de vitrocerámicas pueden considerarse tanto de polvos de vidrio como también de polvos de vitrocerámica. Son particularmente preferidas las partículas de vitrocerámica que contienen cristales de leucita y de forma muy particularmente preferida de disilicato de litio. Estas pueden

producirse ventajosamente a partir de polvo de vidrio de disilicato de litio, sin fracciones de cristalitos, mediante tratamiento térmico (cristalización y cocción por sinterización).

5 Las partículas de cerámica o de vitrocerámica utilizadas como componente (c) están preferentemente coloreadas. Para ello, las partículas de cerámica y/o de vitrocerámica se mezclan preferentemente con uno o más pigmentos. Son particularmente preferidos pigmentos inorgánicos, tales como, por ejemplo, los óxidos de Pr, Tb, Ce, Co, Ni, Cu, Bi, La, Nd, Sm, Eu, Gd y en particular de Fe, Mn, Cr, Er. Para colorear los polvos de cerámica o de vitrocerámica, también pueden utilizarse ventajosamente compuestos de espinela coloreados del tipo AB_2O_4 en el que A es preferentemente un ion de metal alcalino o alcalinotérreo y B es un ion de metal de transición de un estado de oxidación superior a A. Las espinelas son particularmente adecuadas para colorear vitrocerámica y en particular vitrocerámica de disilicato de litio. Los componentes colorantes se añaden en una cantidad necesaria para lograr la coloración deseada. Preferentemente, el tipo y la cantidad del o de los componentes colorantes se eligen de forma que se obtengan piezas moldeadas cerámicas del color del diente después del desaglutinado y la sinterización. La impresión de color se forma solo de modo definitivo durante la sinterización. Habitualmente, los componentes colorantes se utilizan en una cantidad del 0,01 al 1% en peso, preferentemente del 0,05 al 0,5% en peso, con respecto al peso total del componente (c).

Para lograr la impresión de color deseada, también es posible utilizar mezclas de polvos de cerámica o vitrocerámica de diferentes colores.

El tamaño de partícula del componente (c) se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 10 nm y 100 μm , preferentemente, entre 100 nm y 10 μm . Depende de la cerámica utilizada. En el caso de Al_2O_3 , el tamaño de las partículas utilizadas como componente B se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 50 y 500 nm, de forma más preferida de entre 75 y 200 nm; en el caso de vitrocerámica en el intervalo comprendido entre 500 nm y 50 μm , de forma más preferida de entre 1 y 10 μm ; en el caso de dióxido de circonio TZP-3Y en el intervalo comprendido entre 50 y 500 nm, de forma más preferida de entre 50 y 350 nm. El tamaño de partícula se selecciona preferentemente, a este respecto, de manera que se obtenga una barbotina estable a la sedimentación. Los tamaños de partícula son los límites superior e inferior absolutos.

Además, las partículas de cerámica o de vitrocerámica con un tamaño de partícula en el intervalo de 10-200 nm también se pueden utilizar como nano- u organosoles, es decir, como una dispersión de las nanopartículas en un disolvente, un monómero adecuado del componente (a) o mezclas de los mismos.

Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, las partículas del componente (c) se modifican en superficie con sustancias adecuadas. Para la modificación de superficie se utilizan preferentemente aquellos compuestos que se unen químicamente, es decir, mediante enlaces iónicos o covalentes, a la superficie de las partículas de cerámica o de vitrocerámica. Se prefieren compuestos que contienen o bien grupos ácidos, preferentemente ácido carboxílico, ácido fosfónico, hidrogenofosfato, o bien grupos éster de ácido fosfórico ácidos, o bien grupos sililo, preferentemente grupos alcoxisililo. La superficie de la partícula se puede recubrir parcialmente o, de forma preferida, completamente con el modificador. Los modificadores utilizados en la invención son compuestos monoméricos.

Según la invención, son particularmente adecuados los compuestos que, a diferencia de los denominados promotores de la adhesión o reactivos de acoplamiento, contienen solo grupos que reaccionan con la superficie de la partícula, pero no grupos polimerizables por radicales que forman un enlace covalente con la matriz de resina (a). Dichos compuestos se denominan en el presente documento modificadores de superficie no polimerizables. Estos compuestos tienen la ventaja de que no se logra un enlace estable entre la superficie de la partícula cerámica y la matriz del polímero en la pieza en verde endurecida, lo que simplifica la eliminación completa de las fracciones poliméricas en el proceso de desaglutinado.

Como modificadores de superficie no polimerizables son particularmente adecuados ácidos carboxílicos lineales o ramificados, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido isobutírico, ácido isovalérico, ácido pivalico o ácidos fosfónicos, tales como, por ejemplo, ácido metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octal- o fenil-fosfónico. Silanos adecuados como modificadores de superficie no polimerizables son, por ejemplo, propiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetilmetoxisilano o hexametilsililazano. Son muy particularmente preferidos los ésteres de ácido fosfórico ácidos, por ejemplo fosfato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo, de dibutilo, de dipentilo, de dihexilo, de dioctilo o de di(2-etilhexilo).

Como modificadores de superficie para barbotinas acuosas también son adecuados polímeros, en particular polielectrolitos, por ejemplo ácidos policarboxílicos o sales de ácidos policarboxílicos, o polímeros no iónicos, tales como, por ejemplo, polietilenglicol o carboximetilcelulosa. Los polielectrolitos que soportan grupos iónicos tales como, por ejemplo, policarboxilato de amonio, se pueden adsorber con relativa facilidad en la superficie de los sólidos y, a este respecto, impartir una carga eléctrica a las partículas. En el caso de barbotinas orgánicas no acuosas son adecuados polímeros que son solubles en la resina de polirreacción. Se prefieren los modificadores con una masa molar en el intervalo comprendido entre 50 y 5.000 g/mol.

Los modificadores de superficie se utilizan, dado el caso, en una cantidad preferentemente del 0,1 al 5% en peso, de forma más preferida del 0,2 al 2% en peso y de la forma más preferida del 0,5 al 1,5% en peso con respecto a la masa de la barbotina.

5 Además de los componentes mencionados anteriormente, las barbotinas según la invención comprenden preferentemente de forma adicional por lo menos un aditivo que se selecciona de entre colorantes, disolventes, inhibidores, aceleradores del desaglutinado, agentes antiespumantes y/o agentes antipiel.

10 Como colorantes, se prefieren colorantes orgánicos, especialmente colorantes azoicos, colorantes de carbonilo, colorantes de cianina, azometinas y metinas, ftalocianinas y dioxacinas. Son particularmente preferidos los colorantes que son solubles en la barbotina, especialmente los colorantes azoicos. Un colorante muy particularmente preferido es (4-(4-nitrofenilazo)anilina (Naranja disperso 3, N° CAS 730-40-5). Como componente colorante (e) se prefieren aquellas sustancias que absorben en el mismo intervalo de longitud de onda que el iniciador de la polimerización. Son particularmente preferidos colorantes que presentan un máximo de absorción que corresponde a la longitud de onda de la luz utilizada para el endurecimiento. Son muy ventajosos los colorantes con un máximo de absorción en el intervalo comprendido entre 350 y 550 nm, preferentemente de 380 a 480 nm.

15 A diferencia de los componentes colorantes utilizados para colorear los polvos de cerámica o de vitrocerámica, en el presente documento por colorantes se entiende aquellas sustancias que se incineran completamente durante el desaglutinado y la sinterización. Estos colorantes se utilizan únicamente para colorear la barbotina y, por lo tanto, facilitar su procesamiento. No sirven para colorear la cerámica.

20 Como disolventes se prefieren disolventes orgánicos, en particular aquellos disolventes que tienen un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 120 °C, preferentemente de 150 a 250 °C, de forma que no se produzca una evaporación prematura en el procesamiento estereolitográfico de la barbotina. A este respecto, son particularmente adecuadas mezclas de dichos disolventes que se evaporan gradualmente en un intervalo de temperatura comprendido entre 150 y 250 °C. Son muy particularmente adecuados n-octanol, trietilenglicol-divinil-éter, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-metil-2,4-pentanodiol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol, trietilenglicol, citrato de trietilo, éster etílico del ácido acetoacético, ciclohexanol, ciclohexanona, dietilenglicol-monometil-éter, éster dibutílico del ácido oxálico, 2,5-dimetoxitetrahidrofurano, polietilenglicol 300, 1- o 2-nonanol, dietilenglicol-dietil-éter, 2,5-dimetoxitetrahidrofurano, éster dibutílico del ácido oxálico, ciclohexanol, ciclohexanona, éster etílico del ácido acetoacético y mezclas de los mismos.

25 Además, son disolventes preferidos polietilenglicoles (PEG), polipropilenglicoles (PPG), copolímeros de PEG-PPG, glicerina y derivados de glicerina, es decir, en particular glicerina etoxilada y/o propoxilada, así como ftalatos. Son particularmente preferidos disolventes con un PM inferior a 5.000 g/mol, preferentemente inferior a 1.000 g/mol. Como disolventes también son adecuados compuestos que son líquidos a temperatura ambiente y que no reaccionan con los otros componentes de la barbotina en condiciones de almacenamiento y aplicación. Son disolventes particularmente preferidos PEG de 200-600 g/mol, PPG de 200-800 g/mol, Co-PEG-PPG de 200-800 g/mol y especialmente polipropilenglicol de ~400g/mol. También pueden utilizarse ventajosamente mezclas de estos disolventes.

30 El o los disolventes se utilizan preferentemente en una cantidad total del 0 al 50% en peso, de forma particularmente preferida del 5 al 20% en peso, con respecto a la masa de la barbotina.

35 Se ha descubierto que la evaporación de los disolventes anteriores promueve además la formación de microporos en la pieza en verde. Estos poros se cierran, así como los canales formados por el flujo de salida de los tensioactivos no iónicos, durante la sinterización. Facilitan el escape de gases durante el desaglutinado e impiden la generación de tensiones y grietas. Además, el riesgo de separación de las capas producidas estereolitográficamente se reduce y se favorece la eliminación completa de todos los componentes orgánicos.

40 Alternativamente, la porosidad de la pieza en verde también puede aumentarse eliminando por extracción los componentes que pueden lixiviarse antes del tratamiento térmico. Los componentes extraíbles adecuados son polímeros hidrosolubles, por ejemplo poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y polietilenglicoles. Además, pueden utilizarse sustancias solubles en gasolina tales como, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos de cadena larga. La cantidad preferida de componentes extraíbles se encuentra entre el 0 y el 30% en peso, de forma particular preferida entre el 1 y el 20% en peso, con respecto a la masa de la barbotina.

45 La barbotina según la invención puede contener ventajosamente, como aditivo adicional, un inhibidor para evitar una polirreacción espontánea como estabilizante. Los inhibidores o estabilizantes mejoran la estabilidad en almacenamiento de la barbotina y también evitan una polirreacción no controlada en la cuba estereolitográfica. Los inhibidores se añaden preferentemente en una cantidad tal que los barbotinas sean estables durante el almacenamiento a lo largo de un período de aproximadamente 2-3 años. Los inhibidores se utilizan de forma particularmente preferida en una cantidad del 0,001 al 1,0% en peso, de forma muy particularmente preferida del 0,001 al 0,50% en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la barbotina.

- Los denominados inhibidores aeróbicos son preferentemente fenoles, tales como hidroquinona-monometil-éter (MEHQ) o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), que son eficaces solo en presencia de oxígeno y preferentemente se utilizan en un intervalo de concentración de 100-2000 ppmw. Inhibidores anaeróbicos adecuados son fenotiazina, radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil- (TEMPO), yodo y yoduro de cobre (I). Estos actúan incluso a concentraciones reducidas de preferentemente 10-50 ppm incluso en ausencia de oxígeno. La polimerización no tiene lugar hasta que estos aditivos se hayan consumido. A este respecto, es ventajoso utilizar una mezcla de inhibidores aeróbicos y anaeróbicos.
- Los inhibidores aeróbicos se utilizan preferentemente en una cantidad del 0,001 al 0,50% en peso y los inhibidores anaeróbicos en una cantidad del 0,001 al 0,02% en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la barbotina. Las mezclas preferidas contienen el 0,005-0,10% en peso de inhibidores aeróbicos y del 0,001 al 0,01% en peso de inhibidores anaeróbicos, también con respecto a la masa total de la suspensión.
- Según una forma de realización adicional de la invención, las barbotinas contienen como un aditivo adicional un denominado acelerador del desaglutinado. Este se utiliza preferentemente en una cantidad del 0 al 20% en peso, de forma particularmente preferida del 0,01 al 10% en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la barbotina. Por aceleradores del desaglutinado se entiende sustancias que facilitan la eliminación del aglutinante durante el proceso de desaglutinado.
- El desaglutinado de la pieza en verde puede estar promovido, por ejemplo, por sustancias con actividad de polirreacción en la resina de polirreacción, o influenciado de forma específica. A este respecto, se trata, por una parte, de aditivos que influyen en la formación de redes, sobre todo sustancias con actividad de transferencia de cadena, los denominados reguladores de cadena, que conducen a una reducción de la densidad de la red polimérica y, por lo tanto, a una mejor degradabilidad térmica. Reguladores de cadena conocidos, por ejemplo para la polimerización por radicales, son especialmente mercaptanos, tales como, por ejemplo, laurilmercaptano, y disulfuros. Los disulfuros, sobre todo los disulfuros de ditiouretano, tales como, por ejemplo, el disulfuro de tetrametiluram o el disulfuro de ácido isopropilxantogénico, actúan como los denominados fotoiniferteres en la fotopolimerización radical. Estos son compuestos que actúan como fotoiniciadores (fotoini-) y participan en reacciones de transferencia (en inglés: *transfer*, -fer-) y reacciones de terminación (en inglés: *termination*, -ter) (véase T. Otsu, M. Yoshida, Makromol. Chem., Rapid. Commun. 3 (1982) 127-132: Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters). La adición de sustancias con actividad de transferencia de cadena, es decir, de reguladores de cadena o fotoiniferteres causan una reducción en la densidad de red de la red de polirreacción, en caso de una reactividad casi sin modificar de la mezcla de resina de polirreacción. Los reguladores de cadena y los fotoiniferteres se utilizan preferentemente en una cantidad del 0,005 al 25% en peso y de forma particularmente preferida del 0,01 al 10% en peso con respecto al componente (a).
- Como aceleradores del desaglutinado, también es posible utilizar comonómeros que conducen a una reducción en la estabilidad térmica de las redes poliméricas. Para ello son adecuados comonómeros que contienen grupos térmicamente lábiles, por ejemplo grupos peróxido, azo o uretano, que se incorporan a la red polimérica durante el proceso estereolitográfico y entonces aceleran la degradación de la red polimérica en el proceso de desaglutinado térmico. Un ejemplo preferido de un peróxido polimerizable es el peróxido de 4,4'-divinilbenzoílo, que puede obtenerse mediante reacción de cloruro de 4-vinilbenzoílo con peróxido de sodio. Un ejemplo preferido de un compuesto azoico polimerizable es éster de metacrilato de 2-hidroxietilo y 4,4'-azobis(ácido 4-ciano-valérico). Los uretanos térmicamente lábiles preferidos se pueden obtener a partir de diisocianatos, por ejemplo haciendo reaccionar diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (TMDI) o diisocianato de toluileno (TDI) con acrilato de hidroxipropilo (HPA) o acrilato de 2-hidroxietilo (HEA). Otro ejemplo de una unidad monomérica térmicamente lábil lo representa el acrilato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,4-benceno-dimetilo, cuya incorporación en redes de adición de Michael, por ejemplo diacrilatos y diacetoacetatos en presencia de cantidades catalíticas de ácido conduce a la degradación acelerada de la red polimérica.
- También son adecuados como aceleradores de desaglutinado comonómeros cuyos productos de polirreacción son fácilmente degradables. Para resinas de polimerización por radicales se prefieren los comonómeros que, como el α -metilestireno, presentan una temperatura de techo T_c reducida. La temperatura de techo es la temperatura límite a la que la polimerización se encuentra en equilibrio con la despolimerización, y puede calcularse a partir del cociente de la entalpía de polimerización y la entropía de polimerización (véase H.-G. Elias, Makromoleküle, volumen 1, 6ª edición, Wiley-VCH, Weinheim, etc. 1999, 193 y siguientes). Por ejemplo, la T_c para α -metilestireno es de 61 °C. La temperatura de techo T_c del politetrahidrofurano (PTHF) es de 80 °C. En consecuencia, por ejemplo mediante la utilización de polímeros telequéricos, en particular polímero telequérico de di(met)acrilato de PTHF como comonómero, la degradabilidad de las redes de poli(met)acrilato se puede acelerar. Según la invención, los comonómeros que tienen una temperatura de techo de -10 a 150 °C, preferentemente de 10 a 150 °C y de forma particularmente preferida de 20 a 130 °C, son particularmente adecuados. Los comonómeros se utilizan preferentemente en una cantidad del 0,1 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 20% en peso con respecto al componente (a).

Además, las barbotinas de la presente invención pueden contener aditivos que promueven la degradación oxidativa de la matriz polimérica en el proceso de desaglutinado, tales como, por ejemplo, peróxidos estables a temperatura ambiente, o componentes catalíticamente activos que posibilitan un desaglutinado catalítico. Además de los peróxidos son adecuadas también otras sustancias que actúan como oxidantes, por ejemplo el ácido nítrico, o que escinden o forman el agente oxidante.

Además, las barbotinas según la invención pueden contener agentes desespumantes y/o agentes antipiel que impiden la formación de espuma en la producción de las barbotinas o la formación de una piel durante el procesamiento de las barbotinas. Los agentes antiespumantes y/o antipiel se utilizan preferentemente en una cantidad del 0 al 5% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2% en peso en la matriz orgánica, con respecto a la masa del componente (A).

Las propiedades reológicas de las barbotinas de la invención se ajustan preferentemente de forma que su viscosidad se encuentre en el intervalo de 200-20.000 mPas, de forma más preferida de 500-5.000 mPas. La viscosidad se determina a la temperatura de procesamiento deseada de la barbotina con un viscosímetro de placa-placa. La temperatura de procesamiento se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 30 y 100 °C, de forma más preferida de 40-70 °C.

Las barbotinas según la invención presentan preferentemente la composición siguiente:

- del 5 al 65% en peso, preferentemente del 9 al 57% en peso, de forma particularmente preferida del 10 al 40% en peso de monómero (a);
- del 0,001 al 1,0% en peso, preferentemente del 0,01 al 1,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 1,0% en peso de fotoiniciador (b);
- del 33 al 90% en peso, preferentemente del 40 al 88% en peso, de forma particularmente preferida del 56 al 86% en peso de partículas de cerámica y/o de vitrocerámica (c);
- del 1 al 30% en peso, preferentemente del 2 al 15% en peso, de forma particularmente preferida del 3 al 10% en peso de tensioactivo no iónico (d).

Además, las barbotinas contienen preferentemente:

- del 0 al 0,2% en peso, preferentemente del 0 al 0,05% en peso, de forma particularmente preferida del 0 al 0,02% en peso de colorante para colorear la barbotina; y/o
- del 0,1 al 5% en peso, preferentemente del 0,2 al 2% en peso, de forma particularmente preferida del 0,5 al 1,5% en peso de modificador de superficie; y/o
- del 0 al 50% en peso, preferentemente del 5 al 20% en peso, de forma particularmente preferida del 5 al 10% en peso de disolvente.

A menos que se indique lo contrario, todas las cifras se refieren al peso total de la barbotina. Los componentes colorantes utilizados para colorear las partículas de cerámica o de vitrocerámica están contenidos en las cantidades mencionadas para el componente (c).

La barbotina según la invención es particularmente adecuada para la producción de piezas moldeadas de cerámica o de vitrocerámica, en particular para la producción de restauraciones dentales, tales como, por ejemplo, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, carillas, coronas, puentes o estructuras de soporte.

La invención proporciona además un proceso para la producción de piezas moldeadas de cerámica o de vitrocerámica en el que

- (A) una pieza en verde es fabricada endureciendo una barbotina según la invención mediante la introducción local de energía de radiación para formar la forma geométrica de la pieza en verde,
- (B) la pieza en verde es sometida a continuación a un tratamiento térmico para eliminar el aglutinante (desaglutinado) para obtener un cuerpo blanco, y
- (C) a continuación, el cuerpo blanco es sinterizado.

La preparación de la pieza en verde en la etapa (A) se realiza mediante estereolitografía. Mediante el endurecimiento por radiación en capas de una barbotina cerámica fluida a temperatura de procesamiento se produce una pieza en verde de cerámica, que se desaglutina en la etapa (B). A este respecto, el aglutinante utilizado se elimina calentando la pieza en verde a una temperatura de preferentemente 90 °C a 600 °C, y se

obtiene el denominado cuerpo blanco. El cuerpo blanco se sinteriza en la etapa (C) para dar un cuerpo moldeado cerámico denso. La sinterización del cuerpo blanco se realiza en el horno de sinterización, preferentemente a una temperatura para vitrocerámica de 650 a 1100 °C, preferentemente de 700 a 900 °C, para dióxido de zirconio de 1100 a 1600 °C y para óxido de aluminio de 1400 a 1800 °C, preferentemente de 1600 a 1700 °C. Los cuerpos moldeados cerámicos producidos utilizando el proceso según la invención se caracterizan por su alta resistencia y un gran nivel de detalle. La resistencia a la flexión según la norma ISO 6872 para cuerpos moldeados de vitrocerámica es preferentemente superior a 100 MPa, encontrándose en particular en el intervalo comprendido entre 150 y 500 MPa. Los cuerpos moldeados de Al₂O₃ tienen una resistencia a la flexión preferentemente superior a 300 MPa, en particular de 500 a 700 MPa, los cuerpos moldeados de ZrO₂ superior a 500 MPa, en particular de 800 a 1100 MPa.

La invención se explicará con más detalle a continuación con referencia a los dibujos y a formas de realización ejemplares.

La figura 1 muestra una representación esquemática de un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento según la invención. Como se puede observar en la figura 1, el dispositivo comprende un recipiente 4 para la barbotina según la invención. El recipiente 4 también se denomina cuba o cuba de polimerización. En la forma de realización ilustrada, la cuba 4 presenta una ventana transparente a través de la cual la barbotina se expone a la luz de forma selectiva desde abajo y se endurece. Debajo de la cuba 4 está dispuesto un chip DMD (*Digital Mirror Devices* (dispositivo de espejo digital)) controlado por ordenador 2 que se irradia con una fuente de luz 1. La imagen del espejo 2 se proyecta a través de un dispositivo óptico 3 en la ventana transparente dispuesta en el fondo del recipiente 4. Sobre la cuba 4 está dispuesto un soporte de sustrato 6 que puede moverse en la dirección Z, que soporta el cuerpo construido en capas 7. El soporte de sustrato 6 presenta una placa de soporte 5. La placa de soporte 5 está sumergida en la barbotina de forma que la distancia entre la placa de soporte 5 o, respectivamente, el cuerpo 7 unido a la misma y la superficie interior de la cuba 4 corresponda al espesor de capa de la capa que se va a producir. A continuación, la capa de barbotina entre la placa de soporte y la superficie interior de la cuba se expone a la luz selectivamente a través de la ventana transparente utilizando el chip DMD 2 y se endurece. Se producen regiones endurecidas, que están adheridas a la placa de soporte 5. A continuación, el soporte 6 se mueve en la dirección Z hacia arriba, de forma que entre la capa adherente y la superficie interior de la cuba se cree de nuevo una capa de barbotina con el espesor deseado. Mediante una nueva exposición a la luz, esta capa se endurece selectivamente y se construye repitiendo el proceso el cuerpo moldeado deseado, preferentemente una restauración dental, en capas.

Ejemplos de formas de realización

Ejemplo 1

Barbotina de disilicato de litio

Los componentes indicados en la tabla 1 se pesaron y se introdujeron hasta las partículas de vitrocerámica y se agitaron a 50 °C hasta que se disolvieron todos los componentes. Después se añadió el componente de polvo (c) en 2-3 cargas. Después de cada adición de polvo, la barbotina se homogeneizó en un aparato Hauschild Speedmixer DAC 400fvz a 2750 rpm durante 2 min. El peso total de la barbotina era de aproximadamente 50-100 g en cada caso.

Componente	Material	Barbotina 1	Barbotina 2	Barbotina 3 *)
Monómero (a)	Triacrilato de trimetilolpropano propoxilado 3 veces ¹⁾	8.65%	8%	8.65%
Monómero (a)	UDMA (RM3)	6.8%	6%	6.8%
Iniciador (b)	Ivocerin ²⁾	0.05%	0.05%	0.05%
Tensioactivo no iónico (d)	Steareth-2 ³⁾	9.15%	3.9%	-
Colorante	4-(4-Nitrofenilazo)anilina 3 ⁴⁾	0.005%	0.005%	0.005%
Dispersantes	Éster de ácido fosfórico ⁵⁾	1%	1%	1%
Disolvente	Polipropilenglicol (400 g/mol)	-	6.7%	9.15%
Partículas de vitrocerámica (c)	Disilicato de litio ⁶⁾	74.345%	74.345%	74.345%

*) Ejemplo comparativo

¹⁾ SR492 (empresa Sartomer)

²⁾ Bis(4-metoxibenzoil)diethylgermanio

³⁾ Brij S2 (empresa Croda Europe Ltd, Inglaterra)

⁴⁾ Naranja disperso 3 (empresa Sigma-Aldrich; N° CAS 730-40-5)

⁵⁾ Solplus D540 (N° CAS 1000871-74-8; empresa Lubrizol)

⁶⁾ Vitrocerámica de disilicato de litio (e.max Transpa, empresa Ivoclar Vivadent, Liechtenstein), molida, D50 = 6 µm

Las barbotinas 1 a 3 son barbotinas de disilicato de litio. La barbotina 1 no contiene disolvente. En la barbotina 2 está presente adicionalmente un disolvente (PPG400) y el contenido de tensioactivo no iónico (d) se ha reducido. Con esto la barbotina se hace menos susceptible a la variación de temperatura durante el procesamiento, pero es menos sólida y más blanda a temperatura ambiente. La barbotina 3 (ejemplo comparativo) no contiene tensioactivo no iónico.

El tensioactivo no iónico provoca una solidificación de la barbotina a temperatura ambiente, por lo que la estabilidad en almacenamiento aumenta significativamente. Después de 3 semanas, las barbotinas 1 y 2 no mostraron visualmente ninguna sedimentación ni ninguna separación de fases. La barbotina 3 sedimentó claramente dentro de un periodo de 3 semanas y se formó una película líquida transparente y bien visible en la superficie. La barbotina sedimentada no se pudo homogeneizar de nuevo agitándola o sacudiéndola manualmente, y solo se pudo homogeneizar de forma limitada mediante agitación mecánica intensiva (Speedmixer). De todas las maneras, estas opciones no son posibles en el dispositivo SL.

Ejemplo 2

Barbotina que contiene cera (ejemplo comparativo)

Composición de la barbotina

Componente	Cantidad	Proporción
Partículas de ZrO ₂	150 g	(35,7% en volumen; 78,2% en peso)
Cera de parafina	20,310 g	(32,7% en volumen; 10,6% en peso)
PPG700DA	11,858 g	(16,8% en volumen; 6,2% en peso)
5-DAMS	5,442 g	(7,7% en volumen; 2,8% en peso)
Octadeceno	2,020 g	(3,7% en volumen; 1,1% en peso)
Hypermer LP-1	2,000	(3,2% en volumen; 1,0% en peso;)
TEMPO	0,001 g	(0,03% en volumen; 5 ppm en peso)
Fotoiniciador	0,300 g	(0,017% en volumen; 0,15% en peso)

Explicación:

ZrO ₂	TZ-3YS-E (grado comercial) de Tosoh Corporation, Tokio, JP (ZrO ₂ estabilizado con Y ₂ O ₃ , tamaño de partícula primaria 300-350 nm)
Cera de parafina	Punto de fusión 54-56 °C, viscosidad (a 80 °C y una velocidad de cizallamiento de 1000 s ⁻¹) 3-4 mPa·s (Siliplast; Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, DE, contiene en total aproximadamente el 0,5% de emulsionante)
Hypermer LP-1	Modificador de superficie a base de en un poliéster de cadena media (Uniqema, GB.)
PPG700DA	Diacrilato de polipropilenglicol 700
5-DAMS	Monoestearato de diacrilato de pentaeritritol
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidiniloxilo
Fotoiniciador	Bis(4-metoxibenzoil)diethylgermanio

Preparación de la barbotina:

La cera, los monómeros PPG700DA y 5-DAMS y el modificador de superficie se dispusieron a 70 °C en un dispositivo de disolución (Dispermat®, empresa VMA Getzmann GmbH, Reichshof, DE). A bajas velocidades de giro, se añadió el polvo de ZrO₂ en porciones. Después de incorporar todo el polvo, la velocidad de giro se puso en marcha a 20.000 min⁻¹ y se mezcló durante por lo menos 30 minutos. El calentamiento generado por las elevadas fuerzas de cizallamiento en el sistema hizo innecesario, a este respecto, un calentamiento externo, siendo necesario en determinadas circunstancias incluso un enfriamiento. Después de 30 minutos de agitación intensiva, la barbotina se enfrió con agitación suave. A este respecto, mientras la suspensión estaba en forma líquida, se añadieron octadeceno y TEMPO, y finalmente el fotoiniciador.

Ejemplo 3

Fabricación de cuerpos moldeados

La barbotina preparada se utilizó en un dispositivo de estereolitografía Digital Light Processing (DLP) (Blueprinter,

5 TU Wien) fabricado para cuerpos de ensayo cilíndricos con un diámetro de 6 mm y una altura de 6 mm. La temperatura de la barbotina se ajustó a aproximadamente 60 °C. Es importante que la barbotina y todos los componentes (en particular los componentes que entran en contacto con la capa que se va a construir) se calienten a una temperatura superior al punto de fusión del componente (d). La longitud de onda de la luz fue de 460 nm y las barbotinas se expusieron a la luz a 150 mJ/cm² por capa. La distancia entre las capas se ajustó a 25 µm.

10 Después de la construcción, las partes se retiraron manualmente del molde del tablero de construcción, se limpiaron en una solución acuosa de detergente lavavajillas a 50 °C durante 5-10 minutos en un baño de ultrasonidos y después se secaron por soplado. La temperatura de la solución de limpieza era superior al punto de fusión del componente (d).

15 Después del secado, los componentes limpios se desaglutinaron en un horno de laboratorio (Nabertherm GmbH, Alemania). El programa de desaglutinado utilizado para cilindros de 6 mm de diámetro y 6 mm de altura fue: (i) calentamiento desde temperatura ambiente hasta 100 °C en 2 h 40 min; (ii) calentamiento adicional a 200 °C en 6 h 40 min; (iii) calentamiento adicional a 420 °C posterior en 7 h 20 min; (iv) mantenimiento a 420 °C durante 1 h. Para componentes más grandes y más gruesos son necesarios los ajustes correspondientes. Durante todo el proceso de desaglutinado, se debe tener cuidado en asegurar una buena circulación de aire en la cámara del horno, de forma que los gases resultantes puedan transportarse satisfactoriamente al exterior.

20 Al comienzo del desaglutinado se generaron poros por la evaporación del disolvente y el escape del tensioactivo no iónico. Con la barbotina 1, el tensioactivo no iónico (d) fue el principal responsable de la generación de porosidad. Estos poros facilitaron el escape de los gases producidos y se obtuvieron cuerpos blancos sin defectos, que se pudieron sinterizar sin problemas.

25 A continuación, las piezas en verde se desaglutinaron completamente y pudieron someterse a sinterización densa de forma estándar en un horno de sinterización (Programat P510, empresa Ivoclar Vivadent). El programa de sinterización fue: 10 K/min hasta 700 °C, 30 min de tiempo de mantenimiento a 700 °C, 10 K/min hasta 850 °C, vacío a partir de 500 °C, mantenimiento durante 1 min a 850 °C, enfriamiento (10 K/min) hasta 700 °C C, aproximadamente 90 min.

30 La fotopolimerización de la barbotina del ejemplo 2 discurrió lentamente en el proceso de estereolitografía debido a la inercia de los monómeros de cadena larga y proporcionó una pieza en verde mecánicamente inestable que requirió una manipulación extremadamente cuidadosa. Incluso después del desaglutinado, los objetos impresos eran muy frágiles y sensibles.

35

REIVINDICACIONES

1. Barbotina para la fabricación estereolitográfica de piezas moldeadas de cerámica o vitrocerámica, que contiene
- 5 (a) por lo menos un monómero polimerizable por radicales,
 (b) por lo menos un fotoiniciador y
 (c) unas partículas de cerámica y/o de vitrocerámica,
 caracterizada por que la misma contiene
- 10 (d) por lo menos un tensioactivo no iónico con un punto de fusión comprendido entre 30 °C y 120 °C.
2. Barbotina según la reivindicación 1, que como tensioactivo no iónico (d) contiene un tensioactivo con un punto de fusión comprendido entre 40 °C y 100 °C, preferentemente entre 40 °C y 60 °C.
- 15 3. Barbotina según la reivindicación 1 o 2, que como tensioactivo no iónico contiene un tensioactivo con un valor HLB comprendido entre 3 y 16, en particular comprendido entre 4 y 13 y muy particularmente, comprendido entre 4 y 10.
- 20 4. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 3, que como tensioactivo no iónico (d) contiene un etoxilato de alcoholes grasos, oxoalcoholes o ácidos grasos, un éster de ácido graso de azúcares o azúcares hidrogenados, un alquilglicósido, un polímero de bloques de óxido de etileno y propileno, un co-oligómero de bloques de cadena corta o una mezcla de los mismos.
- 25 5. Barbotina según la reivindicación 4, que como tensioactivo no iónico (d) contiene un éster de ácido graso de azúcares hidrogenados con la fórmula R'-CO-O-azúcar, en la que R' es un resto alquilo lineal o ramificado que presenta de 10 a 25 átomos de carbono y "azúcar" representa un resto azúcar hidrogenado etoxilado de 1 a 5 veces o no etoxilado.
- 30 6. Barbotina según la reivindicación 4 o 5, que como tensioactivo no iónico (d) contiene un etoxilato de ácido graso de fórmula general R''-(CO)-(OCH₂CH₂)_m-OH, en la que R'' es un resto alquilo ramificado o lineal que presenta de 10 a 25 átomos de carbono y m es un número entero de 2 a 20.
- 35 7. Barbotina según una de las reivindicaciones 4 a 6, que como tensioactivo no iónico (d) contiene un polialquilenglicoléter con la fórmula general R-(OCH₂CH₂)_n-OH, en la que R es un resto alquilo que presenta de 10 a 20 átomos de carbono y n es un número entero de 2 a 25.
- 40 8. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 7, que como monómero (a) contiene por lo menos un (met)acrilato y/o una (met)acrilamida.
- 45 9. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 8, que como componente (c) contiene unas partículas de cerámica a base de ZrO₂, Al₂O₃ o ZrO₂-Al₂O₃, o a base de ZrO₂, Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃ que está estabilizado, en cada caso, con HfO₂, CaO, Y₂O₃, CeO₂ y/o MgO.
- 50 10. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 8, que como componente (c) contiene unas partículas de vitrocerámica a base de vitrocerámica de leucita, de apatita y/o de disilicato de litio.
11. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que las partículas del componente (c) presentan un tamaño de partícula en el intervalo comprendido entre 10 nm y 100 µm.
- 55 12. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende asimismo por lo menos un agente de modificación de superficie y/o por lo menos un aditivo, que se selecciona de entre colorantes, disolventes, inhibidores, aceleradores del desaglutinado, agentes desespumantes y/o agentes antipiel.
- 60 13. Barbotina según la reivindicación 12, en la que
- el agente de modificación de superficie se selecciona de entre ácidos carboxílicos lineales o ramificados, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido isobutírico, ácido isovalérico, ácido piválico, ácidos fosfónicos, ácido metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octil- o fenil-fosfónico, propiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetilmetoxisilano o hexametildisilazano, ésteres ácidos de ácido fosfórico, fosfato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo, de dibutilo, de dipentilo, de dihexilo, de dioctilo o de di(2-etilhexilo); y/o
 - el colorante se selecciona de entre colorantes orgánicos, preferentemente de entre colorantes azoicos, colorantes de carbonilo, colorantes de cianina, azometina, metina, ftalocianina, dioxazina, (4-(4-nitrofenilazo)anilina o una mezcla de los mismos); y/o
- 65

- el disolvente se selecciona de entre polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de PEG-PPG, glicerina y derivados de glicerina, ftalatos, PEG de 200-600 g/mol, PPG de 200-800 g/mol, co-PEG-PPG de 200-800 g/mol y polipropilenglicol de ~400 g/mol y mezclas de los mismos.

5

14. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 13, que contiene

- del 5 al 65% en peso, preferentemente del 9 al 57% en peso, de forma particularmente preferida del 10 al 40% en peso de monómero (a);
- del 0,001 al 1,0% en peso, preferentemente del 0,01 al 1,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 1,0% en peso de fotoiniciador (b);
- del 33 al 90% en peso, preferentemente del 40 al 88% en peso, de forma particularmente preferida del 56 al 86% en peso de partículas de cerámica y/o de vitrocerámica (c);
- del 1 al 30% en peso, preferentemente del 2 al 15% en peso, de forma particularmente preferida del 3 al 10% en peso de tensioactivo no iónico (d).

10

15

20

15. Utilización de una barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 14 para la fabricación de piezas moldeadas de cerámica o vitrocerámica, preferentemente de una restauración dental, tal como una incrustación intracoronaria, una incrustación extracoronaria, una carilla, una corona, un puente o una estructura de soporte.

25

16. Procedimiento para la fabricación de una pieza moldeada de cerámica o de vitrocerámica, en el que

- (A) una pieza en verde es fabricada endureciendo una barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 13 mediante la introducción local de energía de radiación para formar la forma geométrica de la pieza en verde,
- (B) la pieza en verde es sometida a continuación a un tratamiento térmico para eliminar el aglutinante (desaglutinado), con el fin de obtener un cuerpo blanco, y
- (C) el cuerpo blanco es sinterizado.

30

Figura 1

