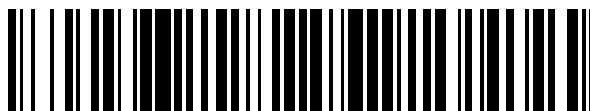


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 218**

51 Int. Cl.:

**A61K 6/083** (2006.01)

**C04B 35/634** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2010** E 10007066 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** EP 2404590

54 Título: **Barbotina cerámica fotoendurecible para la producción estereolitográfica de cerámicas de alta resistencia**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FISCHER, URS KARL;**  
**MOSZNER, NORBERT;**  
**RHEINBERGER, VOLKER;**  
**WACHTER, WOLFGANG;**  
**HOMA, JOHANNES y**  
**LÄNGLE, WERNER**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 744 218 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 cerámica fotoendurecible para la producción estereolitográfica de cerámicas de alta resistencia.

5 La presente invención se refiere a barbotinas cerámica fotoendurecibles para la producción estereolitográfica de cerámicas de alta resistencia, tales como, por ejemplo, cuerpos moldeados cerámicos, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, carillas, coronas, puentes y estructura de soporte dentales.

10 Con la expresión "prototipado rápido" (RP) 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 elementos estructurales o piezas moldeadas incluso 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 un pieza moldeada sobre la base de datos CAD en capas a partir de una resina monomérica líquida y endurecible. 20

25 Los procedimientos estereolitográficos para la producción de cuerpos moldeados dentales, tales como incrustaciones intracoronarias, coronas o puentes, son de gran ventaja, sobre todo en el caso de materiales cerámicos, ya que con los mismos es posible simplificar significativamente los procesos de moldeado y fundición o las operaciones de fresado y rectificado que se realizan en el laboratorio dental con gran esfuerzo manual y simultáneamente se puede evitar la gran pérdida de material que se produce en un 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, 30 modulación de la cera, embebido y fundición) se pueden sustituir por la digitalización del modelo, la construcción virtual del cuerpo moldeado dental y su fabricación estereolitográfica generativa.

35 En la fabricación estereolitográfica de piezas moldeadas cerámicas, en primer lugar, se produce un cuerpo verde cerámico mediante el endurecimiento por radiación en capas de una barbotina cerámica fluida que, a continuación, después del desaglutinado, se sinteriza para proporcionar un cuerpo moldeado cerámico denso. En cuerpo verde se denomina también pieza en verde. Se denomina desaglutinado a la eliminación del aglutinante. En este caso, el aglutinante utilizado generalmente se elimina mediante calentamiento del cuerpo 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 del cuerpo verde se produce el denominado cuerpo blanco.

40 En el desaglutinado tienen lugar procesos puramente térmicos y también termoquímicos. Habitualmente, se utilizan como aglutinante en el prensado de polvos cerámicos mezclas de agua, disolventes, polímeros, ceras o aceites. Como polímeros generalmente se utilizan polipropileno, polietileno, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), metilcelulosa, polivinilpirrolidona, poliestireno o poli(metacrilato de etilo) (véase R. Moreno, Amer. Cerio. Soc. Bol. 71 (1992) 1647-1657). A este respecto, se trata de polímeros lineales, que se degradan mediante 45 despolimerización o escisión de la cadena a una temperatura superior, más o menos fácilmente, dando componentes volátiles.

50 La sinterización del cuerpo blanco se realiza en el horno de sinterización mediante una cocción a alta temperatura. A 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.

55 El documento EP 1 021 997 A2 describe la aplicación del procedimiento de sinterización por láser para la producción de restauraciones dentales. A este respecto, los polvos metálicos se sinterizan en capas utilizando un láser.

60 El documento DE 101 14 290 A1 se refiere a la producción de piezas moldeadas dentales mediante trazado 3D utilizando materiales fusibles, condensables, endurecibles térmicamente o con luz UV o visible, rellenos o no rellenos. Para la producción de cuerpos verdes se proponen pastas inorgánicas que están constituidas por vidrio, vitrocerámica o cerámica en polvo, que se convierte con disolventes, aglutinantes y plastificantes en una pasta moldeable. Los polvos utilizados no están modificados superficialmente.

65 El documento WO 97/29901 describe un procedimiento y un aparato para producir piezas tridimensionales a partir de un medio líquido endurecible. A este respecto, la pieza se construye en capas, recorriendo cada capa individual con un láser y curándola de esta forma. A continuación, se aplica la capa del material endurecible siguiente por medio de un rascador y a continuación también se endurece.

Se conoce un procedimiento estereolitográfico para la producción de implantes dentales por el documento WO 95/28688.

- 5 El documento US 5.496.682 divulga composiciones fotoendurecibles para la producción de cuerpos tridimensionales mediante estereolitografía que comprenden del 40 al 70% en volumen de partículas cerámicas o 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 contienen disolventes, plastificantes y agentes de acoplamiento.
- 10 El documento US 6,117,612 describe resinas para la producción estereolitográfica de piezas cerámicas o metálicas sinterizadas. Las resinas poseen una viscosidad inferior a 3000 mPa · s. Para su preparación, se utilizan monómeros con viscosidad reducida, preferentemente en solución acuosa. Mediante la utilización de dispersantes se puede lograr un alto contenido de sólidos y una viscosidad reducida.
- 15 El documento DE 10 2005 058 116 A1 divulga suspensiones para la producción estereolitográfica de implantes cerámicos de la forma descrita en el documento US 6,117,612, que no contienen diluyentes tales como agua o disolventes orgánicos, ya que se indica que estos aumentan la viscosidad por evaporación local durante el aporte de energía. La viscosidad de la suspensión se ajusta a menos de 20 Pa·s mediante la variación de la concentración de un dispersante. Como dispersantes se utilizan sales de alquilamonio de copolímeros con grupos ácidos, que
- 20 también pueden aplicarse como recubrimiento sobre las partículas del polvo cerámico.

En el documento US 2005/0090575 A1 se describen procedimientos y composiciones para la producción estereolitográfica de componentes cerámicos. Se indica que con los materiales volátiles conocidos por el documento US 5,496,682 las piezas moldeadas producidas son blandas 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 provocan grietas 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.

25

30 En los documentos DE 199 38 463 A1 y DE 199 50 284 A1 se describen composiciones endurecibles con luz visible y su utilización para la producción de restauraciones dentales a partir de materiales plásticos utilizando procedimientos RP.

35 El documento EP 2 151 214 A1 divulga barbotinas fotoendurecibles para la producción estereolitográfica de cuerpos moldeados cerámicos que contienen un aglutinante polirreactivo, un fotoiniciador y partículas cerámicas o vitrocerámicas modificadas superficialmente. Como aglutinante se pueden utilizar resinas polimerizables por radicales y catiónicamente, monómeros para la polimerización por metátesis con apertura de anillo, resinas de tioleno y resinas de reacción de Michael.

40 El documento EP 2 077 103 A2 divulga cementos dentales fotoendurecibles que contienen por lo menos un monómero polimerizable ácido, por lo menos un monómero no ácido, un fotoiniciador y un material de carga. Los materiales de carga incluyen compuestos metálicos inorgánicos y vidrios.

45 El documento US 2008/0206715 A1 divulga adhesivos dentales que contienen un componente polimerizable, un iniciador de la polimerización y por lo menos un componente que muestra un cambio de color dependiente del pH. Las composiciones también pueden contener materiales de carga no reactivos.

50 El documento WO 99/03444 A1 se refiere a cementos dentales que contienen un material de carga, una resina polimerizable y un modificador polimérico para mejorar la manipulación. El modificador puede presentar grupos ácidos. Un modificador preferido es poli(óxido de tetrametileno) modificado con metacrilato.

55 Para la producción de cerámicas de alta resistencia, la cadena del proceso debe llevarse a cabo de forma que no se formen grietas, capas separadas, poros u otros defectos o deformaciones durante la producción del cuerpo verde, el cuerpo marrón y el cuerpo blanco. A este respecto, la composición y las propiedades de la barbotina endurecible por radiación son de una importancia determinante. Por lo tanto, es necesaria la mayor fracción en volumen posible de las partículas cerámicas en la barbotina, en particular para lograr una densidad y una resistencia final elevadas y una buena precisión de ajuste del cuerpo moldeado cerámico. Además, una reología bien ajustada de la barbotina es un requisito básico para lograr una construcción estereolitográfica rápida y sencilla de un cuerpo verde con pocos defectos, pero la viscosidad y el comportamiento de flujo, entre otras cosas,

60 dependen del tamaño y el contenido de las partículas cerámicas en la barbotina y del tipo y la cantidad de aditivo de reología añadido.

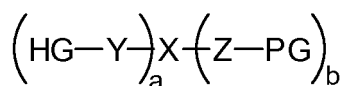
65 La estabilidad de los cuerpos verdes producidos estereolitográficamente puede mejorarse mediante la utilización de monómeros reticulables. A este respecto, el tiempo de endurecimiento necesario para obtener un sólido estable, puede reducirse significativamente. Simultáneamente, sin embargo, la red polimérica en formación también posee una estabilidad térmica significativamente superior en comparación con polímeros lineales, lo que influye

negativamente en el proceso de desaglutinado. Además, con la funcionalidad de los monómeros, su contracción de polimerización aumenta, lo que puede conducir a tensiones de contracción considerables. Como consecuencia, también se obtienen a menudo en procesos de procesamiento optimizados cuerpos verdes, cuerpos marrones y cuerpos blancos sinterizados que presentan porosidades y defectos. Un problema particular en la producción estereolitográfica de cuerpos moldeados es que las capas individuales se adhieren de forma insuficiente, lo que puede conducir a una separación de las capas.

Las barbotinas conocidas no son satisfactorias con respecto a los requisitos anteriores. Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar barbotinas cerámicas fotopolimerizables para la producción estereolitográfica de cuerpos moldeados cerámicos, que muestren una buena procesabilidad estereolitográfica, proporcionen un cuerpo verde suficientemente resistente y dimensionalmente estable y proporcionan después del desaglutinado y la sinterización cerámicas sin defectos y de alta resistencia. En particular, debe evitarse una separación de capas.

Según la invención, este objetivo se logra mediante barbotinas basadas en aglutinante polimerizable por radicales, iniciador de la polimerización y material de carga, que contienen los componentes siguientes:

**A)** del 1 al 30% en peso de por lo menos un monómero ácido de la fórmula general I



Fórmula I

en la que

X está ausente o es un resto alifático de cadena lineal, sustituido o no sustituido, de valencia (a + b), con por lo menos 2, preferentemente 3 a 15 átomos de carbono, un resto alifático ramificado con por lo menos 3, preferentemente de 3 a 15 átomos de carbono, un resto cicloalifático, bi- o tricíclico o aromático con 6 a 20, preferentemente 6 a 15 átomos de carbono o una combinación de estos restos, preferentemente un resto C<sub>6</sub> aromático o cicloalifático y, en particular, un resto C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, de forma particularmente preferida un resto C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alifático de cadena lineal o ramificado, pudiendo contener estos grupos uno o varios grupos éter,

PG es un grupo polimerizable por radicales, preferentemente un grupo vinilo (CH<sub>2</sub>=CH-), alilo (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-), aliléter (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-), estirilo (CH<sub>2</sub>=CH-fenilo), (met)acrilato (CH<sub>2</sub>=C(-H/-CH<sub>3</sub>)-CO-O-) o (met)acrilamida (CH<sub>2</sub>=C(-H/-CH<sub>3</sub>)-CO-NH- o CH<sub>2</sub>=C(-H/-CH<sub>3</sub>)-CO-NR- con R = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), de forma particularmente preferida un grupo (met)acrilato o (met)acrilamida y de forma muy particularmente preferida un grupo acrilato (CH<sub>2</sub>=CH-CO-O-) o acrilamida (CH<sub>2</sub>=CH-CO-NH-);

HG es -COOH,

Y está ausente o es un grupo alifático de cadena lineal divalente con entre 2 y 40 átomos de carbono, un grupo alifático ramificado con 3 a 40 átomos de carbono o un grupo cicloalifático o aromático con 5 a 40 átomos de carbono, pudiendo contener Y uno o varios grupos éter, tioéter, amida y/o éster, preferentemente un resto alifático de cadena lineal con entre 2 y 10 átomos de carbono, un resto alifático ramificado con 3 a 12 átomos de carbono, un resto cicloalifático, bi- o tricíclico o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o una combinación de estos restos;

Z está ausente o es un grupo alifático de cadena lineal divalente con entre 2 y 40 átomos de carbono o un grupo alifático ramificado con 3 a 40 átomos de carbono, pudiendo contener Z uno o varios grupos éter, tioéter, amida y/o éster, preferentemente un grupo alifático de cadena lineal con entre 2 y 10 átomos de carbono, un resto alifático ramificado con 3 a 12 átomos de carbono, un resto cicloalifático, bi- o tricíclico o aromático con 6 a 15 átomos de carbono, una combinación de estos restos o un resto oligoetilenglicol (-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>, n = 1-5) o un resto oligopropilenglicol (-(CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>, n = 1-5);

a es un número entero de 1 a 5; preferentemente 1, 2 o 3; y

b es 1 o 2; preferentemente 1;

**A2)** del 0 al 50% en peso de por lo menos un monómero polimerizable por radicales no ácido;

**B)** del 0,001 al 2,0% en peso de fotoiniciador; y

C) del 30 al 90% en peso de partículas cerámicas y/o vitrocerámicas;

en cada caso con respecto a la masa total de la barbotina;

5 comprendiendo la barbotina como componente (C) partículas vitrocerámicas o partículas cerámicas a base de  $ZrO_2$  puro,  $Al_2O_3$  puro,  $ZrO_2-Al_2O_3$  puro,  $ZrO_2$  que está estabilizado con  $HfO_2$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  y/o  $MgO$ ,  $ZrO_2-Al_2O_3$  que está estabilizado con  $HfO_2$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  y/o  $MgO$ , o cerámicas que no son óxidos.

10 Los grupos éster dado el caso presentes en Y y/o Z poseen preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. El nitrógeno amídico de los grupos (met)acrilamida puede estar sustituido con alquilo, preferentemente alquilo  $C_1-C_3$ .

15 La barbotina según la invención contiene como aglutinante polimerizable por radicales por lo menos un monómero ácido según la fórmula general (I) (componente A), preferentemente una mezcla de por lo menos un monómero ácido y por lo menos un monómero no ácido (componente A2). El monómero ácido también se denomina a continuación monómero adhesivo y el monómero no ácido se denomina comonómero.

20 Se ha encontrado sorprendentemente que la barbotina según la invención presenta solo una contracción de polimerización reducida y, por lo tanto, conduce a la producción de cuerpos verdes flexibles, dimensionalmente estables, con buena estabilidad de forma y una tensión de deformación reducida. Las barbotinas proporcionan cuerpos verdes sin defectos, que se caracterizan por una excelente adhesión entre las capas individuales producidas estereolitográficamente. Después del desaglutinado y la sinterización del cuerpo verde, se obtienen cuerpos moldeados cerámicos y vitrocerámicos de alta resistencia, que son particularmente adecuados para fines dentales. Además, se ha demostrado, sorprendentemente, que incluso los monómeros adhesivos monofuncionales de fórmula (I) presentan una actividad de fotopolimerización por radicales excepcionalmente alta. Por monómeros monofuncionales se entiende monómeros con un grupo polimerizable por radicales y, por monómeros multifuncionales, monómeros con dos o varios grupos polimerizables por radicales. Los monómeros con dos o más grupos polimerizables por radicales poseen actividad reticulante y, por lo tanto, también se denominan monómeros reticulantes.

30 Se pueden obtener monómeros que contienen grupos COOH, por ejemplo, mediante la adición estequiométrica de (met)acrilatos de hidroxialquilo o N-(hidroxialquilo)-(met)acrilamidas con anhídridos de ácidos di, tri- o tetracarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, bicíclicos o tricíclicos o aromáticos. Son preferidos anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Los (met)acrilatos de hidroxialquilo o N-(hidroxialquilo)-(met)acrilamidas adecuados para ello son (met)acrilato de hidroxialquilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 10-hidroxidecilo, mono(met)acrilato de poli(etilenglicol) o poli(propilenglicol) terminado en OH, éster etílico del ácido  $\alpha$ -hidroximetilacrílico, N-(2-hidroxietil)(met)acrilamida, N-metil-N-(2-hidroxietil)-acrilamida, N-(5-hidroxipentil)(met)acrilamida o N-(10-hidroxidecil)(met)acrilamida. Los anhídridos de ácido dicarboxílico preferidos son anhídrido de ácido succínico, de ácido maleico, de ácido fumárico o de ácido glutárico, anhídrido de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, anhídrido de ácido 1,2-ciclopropanodicarboxílico, anhídrido de ácido norborneno-2,3-dicarboxílico, el aducto Diels-Alder de anhídrido de ácido maleico y 1,3-ciclopentadieno o anhídrido de ácido ftálico. Además, se pueden sintetizar monómeros que contienen COOH mediante adición con apertura de anillo de ácidos carboxílicos difuncionalizados o funcionalizados de forma superior, tales como, por ejemplo, ácido oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, sebáico, pimélico, subérico, maleico, tereftálico, isoftálico, ftálico, ciclohexanodicarboxílico, gálico, tartárico o cítrico, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo o 1,2-epóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno o se pueden obtener como semiésteres mediante esterificación de los (met)acrilatos de hidroxialquilo mencionados anteriormente o las N-(hidroxialquilo)-(met)acrilamidas mencionadas anteriormen te con los ácidos dicarboxílicos indicados.

50 Los monómeros que contienen grupos COOH preferidos (HG = COOH) son los productos de reacción de acrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo o de hidroxipropilo, con anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, en particular con anhídrido de ácido succínico, de ácido glutárico, de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico o de ácido ftálico.

55 Son particularmente preferidos los monómeros que poseen grupos COOH (HG = COOH) que portan grupos PG vinilo, alilo, aliléter, estirilo, (met)acrilato o (met)acrilamida como grupo(s) polimerizable(s), en particular restos (met)acrilato o (met)acrilamida, siendo muy particularmente preferidos los restos acrilato o acrilamida.

60 Son particularmente preferidos los monómeros de fórmula (I) en los que las variables independientemente entre sí tienen los significados siguientes

X está ausente o es un resto alifático ramificado o de cadena lineal, no sustituido, no sustituido, con valencia (a + b) que posee de 3 a 15, preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono, que puede contener 1 o 2 grupos éter;

65 PG un grupo acrilato o acrilamida,

HG -COOH,

Y un grupo alifático divalente de cadena lineal con 2 a 8 átomos de carbono o un grupo alifático ramificado con 3 a 8 átomos de carbono, pudiendo contener este grupo 1 grupo éster y

Z un grupo alifático divalente de cadena lineal con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo alifático ramificado con 3 a 10 átomos de carbono, pudiendo contener este grupo 1 o varios, preferentemente 0 a 3 grupos éter,

a 1, 2 o 3, y

b 1.

Según la invención, son particularmente preferidos aquellos monómeros de fórmula (I) en los que todas las variables tienen uno de los significados preferidos o particularmente preferidos.

El aglutinante polimerizable por radicales contiene preferentemente por lo menos un monómero no ácido **A2**. En las resinas polimerizables por radicales se pueden utilizar en particular (met)acrilatos, (met)acrilamidas, monómeros vinílicos mono- o polifuncionales o sus mezclas como comonómeros no ácidos. Ejemplos de (met)acrilatos son (met)acrilato de etilo, de hidroxietilo, de hidroxipropilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, di(met)acrilato de bisfenol A, bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol A-diglicidiléter), productos de adición de (met)acrilato de 2-hidroxiálquilo y diisocianatos, tales como hexametilendiisocianato o 2,2,4 trimetilhexametilendiisocianato, di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, poli(etilenglicol)es o poli(propilenglicol)es terminados en (met)acrilato, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, y también di- y tri-(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol o di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol.

Ejemplos preferidos de (met)acrilamidas son N-etilacrilamida, N,N-dimetacrilamida, N-(2-hidroxietil)acrilamida, N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida, N-etilmetacrilamida o N-(2-hidroxietil)metacrilamida, N,N'-dietil-1,3-bis(acrilamido)-propano, 1,3-bis(metacrilamido)-propano, 1,4-bis(acrilamido)-butano o 1,4-bis(acrililo)piperazina. Monómeros de vinilo adecuados son N-vinilpirrolidona o acetato de vinilo.

Las barbotinas según la invención contienen preferentemente menos del 40% en peso y, de forma particularmente preferida, menos del 20% en peso de monómeros reticulantes con respecto a la masa total de componentes polimerizables por radicales.

Como componentes **B**, las barbotinas cerámicas o las barbotina vitrocerámicas según la invención pueden contener los fotoiniciadores por radicales conocidos (véase JP Fouassier, J.F. Rabek (ed.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York 1993) para la región visible, tales como, por ejemplo, óxidos de acil- o bisacil-fosfina, fotoiniciadores de titanoceno, tales como, por ejemplo bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirr-1-il)-fenil-titanio] o bis( $\eta^5$ -metilciclopentadienil)bis[2,3,3,5,6-pentafluorofenil]titanio, pero sobre todo  $\alpha$ -dicetonas tales como 9,10-fenantrenoquinona o diacetilo, furilo, o 4,4'-dialcoxibencilo y canforquinona. Otros fotoiniciadores para el intervalo visible adecuados son combinaciones de colorantes fotorreducibles, tales como colorantes de acridina, de xanteno, de azina o de polimetina, con aceleradores tales como, por ejemplo, fosfinas, sulfinatos, enolatos o boratos adecuados (véase J. V. Crivello, K. Dietliker, Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerization, 2ª edición, en: Surface Coating Technology, Editor: G. Bradley, Vol. III, Wiley & Sons, Chichester, etc. 1998, 239 y siguientes). Son particularmente adecuados los fotoiniciadores de Norrish de tipo I exentos de aminas que absorben por encima de 400 nm, sobre todo compuestos de monoaciltrialquil- o diacildialquilgermanio, tales como, por ejemplo, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio y óxidos de bisacilfosfina, que proporcionan todos también una alta velocidad de polimerización incluso sin acelerador de amina. A este respecto, también es posible utilizar mezclas de varios fotoiniciadores, tales como, por ejemplo, mezclas de dibenzoildietilgermanio en combinación con un óxido de bisacilfosfina.

Como aceleradores para las  $\alpha$ -dicetonas pueden utilizarse agentes reductores, tales como, por ejemplo, ésteres del ácido 4-(dimetilamino)benzoico, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim.-xilidina o trietanolamina. Otros aceleradores son ácido ascórbico, barbituratos o ácidos sulfónicos, que son particularmente ventajosos sobre todo en combinación con peróxidos adecuados. Además, también pueden utilizarse como acelerador fotoiniciadores catiónicos conocidos, tales como, por ejemplo, sales de diaryliodonio o de triarilsulfonio.

Los fotoiniciadores se utilizan preferentemente en una cantidad de 0,001-2,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,01-1% en peso, y los aceleradores en una cantidad del 0 al 2,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,01 al 1% en peso.

Como componente **C**, las barbotinas según la invención contienen partículas cerámicas y/o de vitrocerámicas.

5 Por cerámicas se entiende materiales inorgánicos que presentan una estructura cristalina y generalmente se producen a partir de polvos correspondientes. La producción de la cerámica se realiza preferentemente por 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 varias fases de vidrio. Las vitrocerámicas son materiales que generalmente se producen a partir de vidrios amorfos, en particular vidrios de silicato, mediante cristalización controlada y en las que una fase de vidrio y una o varias fases cristalinas en el sólido están presentes unas al lado de otras. En el caso de vitrocerámicas sinterizables, se puede partir tanto de polvos de vidrio como también de polvos de vitrocerámica.

15 Son preferidas las partículas vitrocerámicas sinterizables a base de vidrios reforzados con leucita o disilicato de litio. Son partículas cerámicas adecuadas partículas cerámicas a base de partículas de  $ZrO_2$  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  $ZrO_2-Al_2O_3$  puro o  $ZrO_2-Al_2O_3$  estabilizado con  $HfO_2$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  y/o  $MgO$ .

20 El término "puro" debe entenderse como "químicamente puro", es decir, una cerámica de  $ZrO_2$  o respectivamente  $Al_2O_3$  está construida a partir de solo  $ZrO_2$  o respectivamente  $Al_2O_3$ . Las cerámicas estabilizadas contienen, además del óxido de base, tal como  $ZrO_2$  o  $Al_2O_3$ , un estabilizante, que preferentemente está seleccionado 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 del 3 al 5% en peso de  $Y_2O_3$  (óxido de itrio) para estabilizar la estructura cristalina tetragonal. Esta cerámica de  $ZrO_2$  se conoce como 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.

25 Las partículas cerámicas y vitrocerámicas mencionadas anteriormente son particularmente adecuadas para aplicaciones dentales.

30 El tamaño de partícula del componente C se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 nm a 50  $\mu m$ . Depende de la cerámica utilizada. En el caso de  $Al_2O_3$  el tamaño de las partículas utilizadas como componente C se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 a 5.000 nm, de forma particularmente preferida de entre 75 y 200 nm; en el caso de vitrocerámica en el intervalo de 100 nm y 50  $\mu m$ , de forma más preferida de entre 0,1 y 10  $\mu m$ ; en el caso de dióxido de circonio Y-TZP en el intervalo de 20 y 5000 nm, de forma más preferida de entre 50 y 3500 nm. A este respecto, el tamaño de partícula se elige preferentemente de forma que se obtenga una barbotina estable a la sedimentación. Los tamaños de partícula son los límites superior e inferior absolutos.

35 Además, también se pueden utilizar partículas cerámicas o vitrocerámicas con un tamaño de partícula en el intervalo de 10-200 nm 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.

40 Las partículas están modificadas superficialmente según una forma de realización preferida de la invención con sustancias adecuadas. Para la modificación de la superficie, se utilizan preferentemente aquellos compuestos que pueden unirse químicamente, es decir, mediante enlaces iónicos o covalentes, a la superficie de las partículas cerámicas o vitrocerámicas. Son preferidos compuestos que contienen grupos ácidos, preferentemente grupos de ácido carboxílico, de ácido fosfónico, de hidrogenofosfato o grupos éster de ácido fosfórico ácidos, o grupos sililo, preferentemente grupos alcoxisililo. La superficie de la partícula se puede cubrir parcialmente o preferentemente completamente con el modificador. Los modificadores utilizados según la invención son compuestos monoméricos.

45 A este respecto, 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 contienen ningún grupo reactivo tales como grupos polimerizables por radicales, por ejemplo grupos (met)acrilo, (met)acrilamida, vinilo, viniléter o epóxido, 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 el cuerpo verde curado, lo que simplifica la eliminación completa de la fracción polimérica en el proceso de desaglutinado.

50 Como modificadores de superficie no polimerizables son adecuados, en particular, ácidos carboxílicos lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido isobutírico, ácido isovaleriano, ácido pivalico, ésteres de ácido fosfórico ácidos, tales como, por ejemplo, fosfato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo, de dibutilo, de dipentilo, de dihexilo, de dioctilo o de di(2-etilhexilo), o ácidos fosfónicos, por ejemplo, tales como ácido metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octil- o fenil-fosfónico. Modificadores de superficie no polimerizables adecuados son, por ejemplo, propiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetilmetoxisilano o hexametildisilazano.

Según una forma de realización preferida, las barbotinas según la invención contienen como componente **D** un inhibidor para impedir una polirreacción espontánea como estabilizante. Los inhibidores o estabilizantes mejoran la estabilidad en almacenamiento de la barbotina y también impiden una polirreacción no controlada en la cuba estereolitográfica. Los inhibidores se añaden preferentemente en una cantidad tal que las barbotinas sean estables en 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.

Para las resinas de reacción por radicales se utilizan como los denominados inhibidores aerobios fenoles, tales como hidroquinona-monometiléter (MEHQ) o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), que son eficaces solo en presencia de oxígeno y generalmente en un intervalo de concentración de 200-2000 ppm. Los inhibidores anaerobios, tales como, por ejemplo, fenotiazina, el radical 2,2,6,6-tetrametil-piperindin-1-oxilo (TEMPO), yodo, yoduro de cobre (I), por el contrario, actúan en concentraciones más reducidas (10-50 ppm) incluso en ausencia de oxígeno. Tiene lugar una polimerización generalmente solo cuando se consumen estos aditivos. A este respecto, también es a menudo ventajoso utilizar una mezcla de inhibidores aerobios y anaerobios.

Los inhibidores aerobios se utilizan preferentemente en una cantidad del 0,01 al 0,50% en peso y los inhibidores anaerobios 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 del 0,02 al 0,2% en peso, en particular del 0,01 al 0,10% en peso de inhibidores aerobios y/o del 0,001 al 0,01% en peso de inhibidores anaerobios, también con respecto a la masa total de la barbotina.

Además, se pueden añadir colorantes adecuados que absorben especialmente en el intervalo de longitud de onda de los fotoiniciadores o sensibilizadores utilizados, sobre todo colorantes azoicos y de acridina, para evitar los efectos de dispersión o para ajustar la profundidad del endurecimiento. Ejemplos concretos de los mismos son 2,4-dihidroxi-4-nitroazobenceno, amarillo Sudán 146, naranja Sudán 220, rojo Sudán M 380, amarillo Sudán 177 líquido. Finalmente, se pueden utilizar también pigmentos blancos orgánicos o agentes de mateado, tales como, por ejemplo, los basados en ceras de PE, poliamida 12 o resinas de polimetilurea, para evitar efectos de dispersión o para ajustar la profundidad del endurecimiento. Por medio de los tintes mencionados se puede influir (reducir) de forma controlada la absorción de la barbotina y, por lo tanto, reducir la sobreirradiación provocada por los efectos de la dispersión o una absorción demasiado reducida de la barbotina. La dispersión y la sobreirradiación pueden tener un efecto adverso sobre la precisión de forma del componente producido estereolitográficamente.

Según otra forma de realización preferida de la invención, las barbotinas contienen como componente **E** 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 suspensión. Por aceleradores del desaglutinado se entiende sustancias que facilitan la eliminación del aglutinante durante el proceso de desaglutinado.

El desaglutinado del cuerpo verde se puede promover en la resina de polirreacción mediante sustancias adecuadas, es decir, con actividad de polirreacción o se puede influir sobre el mismo de forma dirigida. Estas son, por una parte, aditivos que influyen en la formación de redes, tales como, 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. Son reguladores de cadena conocidos, por ejemplo para la polimerización por radicales, sobre todo 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 por radicales. 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 causa 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)**.

Según la invención, se pueden utilizar como aceleradores del desaglutinado ventajosamente también comonomeros que conducen a una reducción de la estabilidad térmica de redes poliméricas. Para ello son adecuados comonomeros 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-valeriánico). 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  $\alpha, \alpha', \alpha'$ -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 térmicamente fácilmente biodegradables. Para resinas de polimerización por radicales, son preferidos los comonómeros que, como el  $\alpha$ -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 ed., Wiley-VCH, Weinheim, etc. 1999, 193 y siguientes). Por ejemplo, la  $T_c$  para  $\alpha$ -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 (del alemán, *Telechelen*), 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)**.

Como componente **F** las barbotinas según la invención contienen preferentemente un componente colorante. El componente colorante se utiliza preferentemente en una cantidad del 0,00001 al 2,0% en peso, de forma más preferida del 0,001 al 1,0% en peso, y de la forma más preferida del 0,01 al 0,5% en peso con respecto a la masa del componente **C**.

Como componente colorante, no son adecuados los colorantes o pigmentos habituales según la invención, ya que no son lo suficientemente estables para sobrevivir al proceso de desaglutinado o de sinterización. Según la invención, como componente **F** se utilizan compuestos de metales de transición reactivos, que por una parte son solubles en el aglutinante **A** y no afectan negativamente al transcurso del fotoendurecimiento y, por otra parte, forman iones de metales de transición colorantes durante el desaglutinado del cuerpo verde cerámico producido de forma estereolitográfica o la sinterización del cuerpo blanco cerámico obtenido a partir del mismo. Los compuestos de metales de transición preferidos como componente colorante son, sobre todo, acetilacetatos o sales de ácido carboxílico de los elementos hierro, cerio, praseodimio, terbio, lantano, wolframio, osmio, terbio y manganeso. Son preferidas las sales de los ácidos carboxílicos ácido acético, propiónico, butírico, 2-etilhexilcarbónico, esteárico y palmítico. Son particularmente preferidos, sobre todo, los correspondientes compuestos de Fe, Pr, Mn y Tb, tales como acetato o acetilacetato de hierro (III), acetato o acetilacetato de manganeso (III), acetato o acetilacetato de praseodimio (III) o acetato o acetilacetato de terbio (III) y las correspondientes sales de ácido carboxílico.

Preferentemente, los componentes colorantes se eligen de forma que, después del desaglutinado y la sinterización, se obtengan cuerpos moldeados cerámicos del color del diente.

Los compuestos de metales de transición que se utilizan como componente **F** se incorporan como componente colorante (generalmente en forma de iones) en la estructura e influyen después del proceso de sinterización sobre el color del cuerpo sinterizado. Por el contrario, los colorantes orgánicos mencionados anteriormente sirven para ajustar la profundidad de endurecimiento de las barbotinas. Estos se degradan completamente durante el desaglutinado y la sinterización. Según la invención, son preferidas las barbotinas que además de los componentes **A**, **B** y **C** contienen un inhibidor **D**, un acelerador de desaglutinado **E** y/o un componente colorante **F**. Particularmente preferidas son las barbotinas que contienen los componentes **A**, **B**, **C** y **D**; **A**, **B**, **C** y **E**; **A**, **B**, **C** y **F**, son muy particularmente preferidas las barbotinas que contienen los componentes **A**, **B**, **C**, **D** y **E**; **A**, **B**, **C**, **D** y **F**; **A**, **B**, **C**, **E** y **F**, y en particular la barbotina que contiene los componentes **A**, **B**, **C**, **D**, **E** y **F**. A este respecto, se prefiere en cada caso utilizar los componentes y los componentes preferidos definidos anteriormente, preferentemente en las cantidades indicadas.

Además de los componentes **A** a **F** las barbotinas según la invención pueden contener componentes adicionales como aditivos.

Por ejemplo, las barbotinas según la invención pueden contener uno o varios dispersantes que impiden la formación de aglomerados y la sedimentación de las partículas cerámicas. Los dispersantes adecuados para la barbotina cerámica son, sobre todo, polímeros tales como ácidos policarboxílicos, sales de ácido policarboxílico o polímeros no iónicos, tales como, por ejemplo, polietilenglicol o carboximetilcelulosa. A este respecto, como dispersantes son particularmente adecuados polímeros que son solubles en la resina de polirreacción. Por ejemplo poli(met)acrilatos que son solubles en resinas de (met)acrilato fotoendurecibles, disminuyendo generalmente con una masa molecular y un contenido crecientes de estos polímeros en la barbotina el contenido de sólidos que puede lograrse. Además, las partículas del componente **C** también pueden pretratarse con los dispersantes incluso

antes de la fabricación de la barbotina. Los dispersantes se utilizan preferentemente en una cantidad del 0 al 5% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 3,0% en peso, con respecto a la masa total de la barbotina.

5 Como componentes adicionales, las barbotinas cerámicas según la invención pueden contener uno o varios plastificantes que impiden que el cuerpo verde cerámico se vuelva quebradizo después del curado fotoquímico y, dado el caso, un secado. Además, los plastificantes aportan suficiente flexibilidad. Unos plastificantes típicos son los ftalatos, por ejemplo ftalato de dibutilo o de dihexilo, fosfatos no ácidos, por ejemplo fosfato de tributilo o de tricresilo, n-octanol, glicerina o polietilen- o polipropilenglicoles o los correspondientes derivados éster o éter. Los plastificantes se utilizan preferentemente en una cantidad del 0 al 20% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 10% en peso, con respecto a la masa total de componentes polimerizables por radicales.

Además, las barbotinas según la invención también pueden contener ventajosamente un disolvente. Como disolventes son adecuados, por ejemplo, los compuestos mencionados anteriormente como plastificantes.

15 Preferentemente como disolventes se utilizan aquellos componentes que poseen un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 120 °C y una entalpía de vaporización relativamente elevada, de forma que no se produzca una evaporación prematura durante el procesamiento estereolitográfico de la barbotina. Son particularmente preferidos los disolventes con un punto de ebullición de 150 a 250 °C, de forma muy particularmente preferida de 180 a 230 °C. Son particularmente adecuados 1-octanol, 1- o 2-nonanol, dietilenglicoldietiléter, 2,5-dimetoxitetrahidrofurano, éster dibutílico de ácido oxálico, ciclohexanol, diacetato de polipropilenglicol, ciclohexanona, acetoacetato de etilo y mezclas de los mismos. El o los disolventes se utilizan preferentemente en una cantidad del 0 al 70% en peso, de forma particularmente preferida del 10 al 50% en peso, con respecto a la masa total de componentes polimerizables por radicales.

25 Como plastificantes y/o disolventes son adecuadas mezclas de compuestos que son gradualmente evaporables en un intervalo de temperatura de entre 150 y 250 °C. A este respecto, gradualmente evaporables significa que se utilizan mezclas de uno o varios plastificantes y/o uno o varios disolventes que presentan diferentes temperaturas de ebullición, de forma que estos componentes puedan evaporarse uno tras otro, preferentemente en un intervalo de temperatura de 150 °C a 250 °C, y, por lo tanto, pueden eliminarse de una forma esencialmente más suave para el cuerpo moldeado.

35 La evaporación de los disolventes puede favorecer el desaglutinado de las fracciones poliméricas que tiene lugar a alta temperatura. Se ha descubierto que la evaporación de los disolventes anteriores conduce a la formación de microporos en el cuerpo verde, que se vuelven a cerrar durante la sinterización, pero que permiten que los gases se escapen en la etapa de desaglutinado impidiendo, por lo tanto, la formación de tensiones y grietas. Además, se reduce el riesgo de separación de las capas producidas de forma estereolitográfica y se facilita la eliminación completa de los componentes orgánicos.

40 Alternativamente, también se puede lograr una porosidad del cuerpo verde eliminando de forma extractiva 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, se pueden utilizar sustancias solubles en gasolina tales como parafina o ceras y ésteres de ácidos grasos de cadena larga. La cantidad preferida de componentes extraíbles en la matriz de resina se encuentra entre el 0 y el 40% en peso, de forma más preferida entre el 0,1 y el 30% en peso, con respecto al componente (A).

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

Según la invención, son particularmente preferidas las barbotinas que contienen los componentes mencionados anteriormente en las cantidades siguientes:

Componente **A**: del 1 al 30, preferentemente del 5 al 20% en peso

Componente **A2**: del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10% en peso

Componente **B**: del 0,001 al 2, preferentemente del 0,01 al 1,0% en peso

Componente **C**: del 30 a 90, de forma más preferida del 35 al 85 y de forma muy particularmente preferida del 40 al 85% en peso

Disolvente y/o plastificante: del 0 al 30, preferentemente del 0 al 15% en peso

Las propiedades reológicas de las barbotinas según la invención se ajustan preferentemente de forma que su viscosidad se encuentre en el intervalo de 0,02- 20,000 Pa · s, de forma particularmente preferida de 0,05-5,000 Pa · s. A este respecto, es ventajoso si, en la medida de lo posible, no se producen límites de flujo. La viscosidad y el límite de flujo se determinan a 23 °C con un viscosímetro de placa-placa.

La barbotina según la invención es particularmente adecuada para la producción de cuerpos moldeados cerámicos o vitrocerámicos, en particular para la producción de restauraciones dentales, tales como incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas, puentes o estructuras de soporte.

Un objeto de la invención es también un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados cerámicos o vitrocerámicos en el que

(a) se produce un cuerpo verde curando una barbotina según la invención mediante la introducción local de energía de radiación con formación de la forma geométrica del cuerpo verde,

(b) después se somete el cuerpo verde a un tratamiento térmico para eliminar el aglutinante (desaglutinado) para obtener un cuerpo blanco, y

(c) después se somete a sinterización el cuerpo blanco.

La fabricación del cuerpo verde en la etapa (a) se realiza mediante un prototipado rápido, preferentemente mediante estereolitografía. Se produce mediante el endurecimiento por radiación en capas de una barbotina cerámica fluida un cuerpo verde cerámico, que se desaglutina en la etapa (b). A este respecto, el aglutinante utilizado se elimina mediante calentamiento del cuerpo 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 formar 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 óxido de circonio de 1100 a 1600 °C, preferentemente de 1400 a 1500 °C y para óxido de aluminio de 1400 a 1800 °C, preferentemente de 1600 a 1700 °C. Los cuerpos moldeados cerámicos producidos según el procedimiento según la invención se caracterizan por su alta resistencia y un elevado grado de precisión. La resistencia a la flexión según la norma ISO 6872 es preferentemente superior a 100 MPa para cuerpos moldeados de vitrocerámica, encontrándose en particular en el intervalo de 150 a 500 MPa. Los cuerpos moldeados a partir de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen una resistencia a la flexión preferentemente superior a 300 MPa, en particular de 500 a 700 MPa, los cuerpos moldeados a partir de ZrO<sub>2</sub> superior a 500 MPa, en particular de 800 a 1100 MPa.

La invención se explicará con más detalle a continuación con referencia a dibujos y ejemplos de realización.

La figura 1 muestra una representación esquemática de un dispositivo para realizar el procedimiento según la invención. Como se puede observar en la figura 1, el dispositivo comprende un recipiente **1** para la barbotina según la invención **7**. El recipiente **1** también se denomina cuba de polimerización o cuba. En la forma de realización ilustrada, la cuba **1** presenta una ventana transparente **2** a través de la que la barbotina se ilumina selectivamente desde abajo y se cura. Debajo de la cuba **1** está dispuesto un espejo móvil controlado por ordenador **3**, un denominado campo de microespejos (*micro-mirror array*), que se irradia con una fuente de radiación **4**. La imagen del espejo **3** se proyecta a través de un dispositivo óptico **5** a la ventana transparente **2**. Sobre la cuba **1** está dispuesto un soporte de sustratos **6** móvil en la dirección Z, que soporta el cuerpo construido por capas **8**. El soporte de sustratos **6** puede presentar una placa de soporte a este respecto no representada. El soporte de sustratos **6** está sumergido en la barbotina de forma que la distancia entre el soporte **6** o respectivamente el cuerpo fijado al mismo **8** y la superficie interior de la cuba **1** corresponda al espesor de capa de la capa que se va a producir. Posteriormente, la capa de barbotina entre el soporte **6** y la superficie interior de la cuba se ilumina selectivamente a través de la ventana transparente **2** utilizando el espejo **3** y se endurece. Se producen regiones endurecidas que se adhieren al soporte **6**. Posteriormente, 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 nuevamente una capa de barbotina con el espesor deseado. Mediante una nueva iluminación, también esta capa se endurece selectivamente y se construye en capas repitiendo el proceso el cuerpo moldeado deseado, preferentemente una restauración dental.

## Ejemplos de realización

### Ejemplo 1

#### Barbotinas cerámicas fotoendurecibles y cuerpos moldeados producidos estereolitográficamente

Para la preparación de la barbotina cerámica, se dispusieron los monómeros enumerados en la tabla siguiente (PS-m-HEA = producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico con 1 mol de acrilato de 2-hidroxietilo; NK-Ester CBX-1N = triacrilato-monoftalato de pentaeritritol al 70%), los disolventes PEG-400 y PPG-400 y un dispersante y se mezcla homogéneamente. Posteriormente, se añadió el fotoiniciador K-69 (bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, Ivoclar Vivadent AG) o Irgacure 819 (óxido de (bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina,

## ES 2 744 218 T3

Ciba SC) y se disolvió en la mezcla mediante una agitación sencilla. Finalmente, se añadió el polvo de óxido de circonio TZ-3YS-E (Tosoh) en porciones y se dispersó. Se formó una barbotina estable, fluida y homogénea con un grado de relleno de aproximadamente el 37% en volumen.

- 5 Con las barbotinas A y B se produjeron de forma generativa en un sistema SL cuerpos de ensayos biaxiales. Los cuerpos de ensayo se limpiaron y después se sinterizaron.

Las plaquitas biaxiales sinterizadas se prepararon y se midieron según la norma ISO 6872: 2008. Para la barbotina A o B, se obtuvieron cuerpos moldeados cerámicos con una resistencia biaxial de 1043 y 1055 MPa.

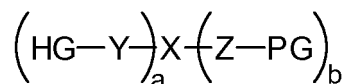
10

<b>Componente</b>	<b>A [% en peso]</b>	<b>B [% en peso]</b>
Dispersante	1,00	1,00
PS-m-HEA	12,00	11,00
NK-Ester CBX-1N	-	1,00
PEG 400	9,95	-
PPG 400	-	9,75
K-69	0,05	-
Irgacure 819	-	0,25
TZ-3YS-E Tosoh	77,00	77,00
Suma	100,00	100,00

## REIVINDICACIONES

1. Barbotina a base de un aglutinante polimerizable por radicales, un iniciador de la polimerización y un material de carga, caracterizada por que contiene los componentes siguientes:

A) del 1 al 30% en peso de por lo menos un monómero ácido de la fórmula general I



Fórmula I

en la que

X está ausente o es un resto alifático de cadena lineal, sustituido o no sustituido, de valencia (a + b), con por lo menos 2 átomos de carbono, un resto alifático ramificado con por lo menos 3 átomos de carbono, un resto cicloalifático, bi- o tricíclico o aromático con entre 6 y 20 átomos de carbono o una combinación de estos restos, pudiendo estos grupos contener 1 o varios grupos éter,

PG es un grupo polimerizable por radicales;

HG es -COOH,

Y está ausente o es un grupo alifático de cadena lineal divalente con entre 2 y 40 átomos de carbono, un grupo alifático ramificado con entre 3 y 40 átomos de carbono o un grupo cicloalifático o aromático con entre 5 y 40 átomos de carbono, pudiendo Y contener uno o varios grupos éter, tioéter, amida y/o éster,

Z está ausente o es un grupo alifático de cadena lineal divalente con entre 2 y 40 átomos de carbono o un grupo alifático ramificado con entre 3 y 40 átomos de carbono, pudiendo Z contener uno o varios grupos éter, tioéter, amida y/o éster,

a es un número entero de 1 a 5; y

b es 1 o 2;

A2) del 0 al 50% en peso de por lo menos un monómero polimerizable por radicales no ácido;

B) del 0,001 al 2,0% en peso de fotoiniciador; y

C) del 30 al 90% en peso de partículas cerámicas y/o vitrocerámicas;

en cada caso, con respecto a la masa total de la barbotina;

comprendiendo la barbotina como componente (C) partículas vitrocerámicas o partículas cerámicas a base de ZrO<sub>2</sub> puro, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, ZrO<sub>2</sub>, que está estabilizado con HfO<sub>2</sub>, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y/o MgO, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que está estabilizado con HfO<sub>2</sub>, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y/o MgO, o cerámicas que no son óxidos.

2. Barbotina según la reivindicación 1, en la que las variables de la fórmula (I) tienen el siguiente significado:

X está ausente o es un resto alifático de cadena lineal, sustituido o no sustituido, de valencia (a + b) con entre 3 y 15 átomos de carbono, un resto alifático ramificado con entre 3 y 15 átomos de carbono, un resto cicloalifático, bi- o tricíclico o aromático con entre 6 y 15 átomos de carbono o una combinación de estos restos, preferentemente un resto C<sub>6</sub> aromático o cicloalifático y, en particular, un resto C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, de forma particularmente preferida un resto C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alifático de cadena lineal o ramificado, pudiendo estos grupos contener 1 o varios grupos éter;

PG es un grupo vinilo (CH<sub>2</sub>=CH-), alilo (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-), aliléter (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-), estirilo (CH<sub>2</sub>=CH-fenilo), (met)acrilato (CH<sub>2</sub>=C(-H/-CH<sub>3</sub>)-CO-O-) o (met)acrilamida (CH<sub>2</sub>=C(-H/-CH<sub>3</sub>)-CO-NH- o CH<sub>2</sub>=C(-H/-CH<sub>3</sub>)-CO-NR- con R = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), de forma particularmente preferida un grupo (met)acrilato o (met)acrilamida y de forma muy particularmente preferida un grupo acrilato (CH<sub>2</sub>=CH-CO-O-) o acrilamida (CH<sub>2</sub>=CH-CO-NH-);

HG es -COOH;

Y está ausente o es un resto alifático de cadena lineal con entre 2 y 10 átomos de carbono, un resto alifático

ramificado con entre 3 y 12 átomos de carbono, un resto cicloalifático, bi- o tricíclico o aromático con entre 6 y 15 átomos de carbono o una combinación de estos restos;

5 Z está ausente o es un grupo alifático de cadena lineal con entre 2 y 10 átomos de carbono, un resto alifático ramificado con entre 3 y 12 átomos de carbono, un resto cicloalifático, bi- o tricíclico o aromático con entre 6 y 15 átomos de carbono, una combinación de estos restos o un resto oligoetilenglicol  $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n-$ ,  $n = 1-5$ ) u oligopropilenglicol  $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O})_n-$ ,  $n = 1-5$ );

10 a es 1, 2 o 3; y

b es 1.

3. Barbotina según la reivindicación 2, en la que las variables de la fórmula (I) tienen el significado siguiente:

15 X está ausente o es un resto alifático de cadena lineal o ramificado no sustituido, de valencia (a + b), con entre 3 y 15, preferentemente entre 3 y 8 átomos de carbono, que puede contener 1 o 2 grupos éter;

PG es un grupo acrilato o acrilamida;

20 HG es  $-\text{COOH}$ ;

Y es un grupo alifático de cadena lineal divalente con entre 2 y 8 átomos de carbono o un grupo alifático ramificado con entre 3 y 8 átomos de carbono, pudiendo este grupo contener 1 grupo éster, y

25 Z es un grupo alifático de cadena lineal divalente con entre 2 y 10 átomos de carbono o un grupo alifático ramificado con entre 3 y 10 átomos de carbono, pudiendo este grupo contener 1 o más, preferentemente entre 0 y 3, grupos éter,

30 a es 1, 2 o 3; y

b es 1.

4. Barbotina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene adicionalmente

35 **D)** del 0,001 al 1,0% en peso de inhibidor,

con respecto a la masa total de la barbotina.

5. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene adicionalmente

40 del 0 al 20% en peso de acelerador de desaglutinado (**E**),  
del 0 al 20% en peso de plastificante y  
del 0 al 70% en peso de disolvente,

45 en cada caso, con respecto a la masa total de los componentes polimerizables por radicales.

6. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene adicionalmente

50 **F)** del 0,00001 al 2,0% en peso de componentes colorantes, con respecto al peso del componente (**C**).

7. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las partículas de componente (**C**) están modificadas superficialmente con un ácido carboxílico lineal o ramificado, en particular ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido isobutírico, ácido isovaleriánico o ácido piválico; un éster de ácido fosfórico ácido, en particular fosfato de dimetilo, de dietilo, de dipropilo, de dibutilo, de dipentilo, de dihexilo, de dioctilo o de di(2-etilhexilo); un ácido fosfónico, en particular ácido metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octil- o fenil-fosfónico; o un silano, en particular propiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetilmetoxisilano o hexametildisilazano, no presentando el agente de modificación de superficie ningún grupo polimerizable por radicales.

60 8. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que las partículas del componente (**C**) presentan un tamaño de partícula en el intervalo comprendido entre 20 nm y 50  $\mu\text{m}$ .

9. Barbotina según una de las reivindicaciones 5 a 8, que contiene como acelerador de desaglutinado (**E**)

65 - un regulador de cadena, en particular un mercaptano, un disulfuro o un fotoiniferter, preferentemente laurilmercaptano, un disulfuro de ditiouretano, un disulfuro de tetrametiluram o un disulfuro de ácido

isopropilxantogénico; y/o

- 5
- un comonomero, que presenta uno o varios grupos térmicamente lábiles, en particular uno o varios grupos peróxido, azo o uretano; y/o
  - un comonomero con una temperatura de techo comprendida entre -10 y 150 °C, en particular  $\alpha$ -metilestireno, politetrahidrofurano (PTHF), o un polímero telequérico con grupos polimerizables por radicales, en particular un polímero telequérico de di(met)acrilato de PTHF.
- 10
10. Barbotina según una de las reivindicaciones 6 a 9, que contiene como componente colorante (F) un compuesto de metal de transición, en particular un acetilacetonato y/o una sal de ácido carboxílico de los elementos hierro, cerio, praseodimio, terbio, lantano, wolframio, osmio, terbio y manganeso, en particular acetato de hierro (III) o acetilacetonato de hierro (III), acetato de manganeso (III) o acetilacetonato de manganeso (III), acetato de praseodimio (III) o acetilacetonato de praseodimio (III) o acetato de terbio (III) o acetilacetonato de terbio (III).
- 15
11. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 10, que contiene adicionalmente por lo menos un componente adicional de entre el grupo de dispersantes, agentes desespumantes y agentes antipiel.
- 20
12. Barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende como máximo el 40% en peso de monómeros multifuncionales con respecto a la masa total de componentes polimerizables por radicales.
13. Utilización de una barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de cuerpos moldeados cerámicos o vitrocerámicos.
- 25
14. Utilización según la reivindicación 13, en la que el cuerpo moldeado cerámico es una restauración dental, tal como, por ejemplo, una incrustación intracoronaria, una incrustación extracoronaria, una carilla, una corona, un puente o una estructura de soporte.
- 30
15. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado cerámico o vitrocerámico, en el que
- (a) un cuerpo verde es fabricado curando una barbotina según una de las reivindicaciones 1 a 10, mediante la introducción local de energía de radiación con formación de la forma geométrica del cuerpo verde,
  - (b) el cuerpo verde es sometido, 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.
- 35

Fig. 1/1

