

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 548**

51 Int. Cl.:

**C08G 75/14** (2006.01)  
**A61F 2/02** (2006.01)  
**C08F 38/00** (2006.01)  
**C08J 3/00** (2006.01)  
**C08G 18/00** (2006.01)  
**C08L 101/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2015 PCT/EP2015/058082**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158718**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2015 E 15719633 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3131952**

54 Título: **Composición de resina adecuada para la impresión y método de impresión que utiliza la misma**

30 Prioridad:

**14.04.2014 GB 201406683**

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

**06.03.2020**

73 Titular/es:

**MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN (100.0%)  
Franz-Josef-Strasse 18  
8700 Leoben, AT**

72 Inventor/es:

**OESTERREICHER, ANDREAS;  
GRIESSER, THOMAS;  
EDLER, MATTHIAS;  
MOSTEGEL, FLORIAN;  
GASSNER, MARTINA;  
ROTH, MEINHART y  
BILLIANI, JANINE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 746 548 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

Composición de resina adecuada para la impresión y método de impresión que utiliza la misma

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de resina, en particular, adecuada para la impresión, a un kit que comprende los componentes de la composición de resina, a un método de impresión que utiliza la composición de resina, a un polímero obtenido mediante el método de impresión, a un artículo que comprende o que se forma a partir del polímero y a usos de los mismos.

## Antecedentes

Los métodos de impresión pueden servir para una gran diversidad de fines. Además de los métodos tradicionales de impresión bidimensional que todavía se usan ampliamente, los métodos de impresión tridimensional han ganado un interés creciente en los últimos años. Desarrollados inicialmente para la preparación de prototipos, por ejemplo, con fines de diseño, los métodos de impresión tridimensional (3D) se utilizan cada vez más para producir estructuras geométricas altamente sofisticadas y complejas que se comercializan tal cual, por ejemplo, en la industria automotriz, para producir adornos y en aparatos para el usuario final (Wendel et al., *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 799-809).

Entre los métodos de impresión 3D conocidos, las denominadas técnicas de forma libre sólida o creación de prototipos rápida, tal como el modelado por deposición fundida (FDM, por sus siglas en inglés), la sinterización selectiva por láser (SLS, por sus siglas en inglés) y la tecnología de impresión 3D (3DP, por sus siglas en inglés), en particular la estereolitografía (SLA, por sus siglas en inglés) es una técnica muy prometedora en vista de su alta resolución que difícilmente puede conseguirse con otras técnicas (Gross et al., *Anal. Chem.* 86 (2014) 3240-3253; Liska et al., *J. Coat. Technol. Res.* 4 (2007) 505-510). Esta técnica basada en la fotopolimerización es particularmente adecuada para preparar productos biomédicos, tales como estructuras óseas artificiales biológicamente degradables que requieren tamaños de poro entre 100  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$  (Lipowiecki et al., *J. Biomed. Mater. Res. Part A* (2014) aceptado; Bose et al., *Materials Today* 16 (2013) 496-504). Los materiales de reemplazo de hueso anteriores preparados mediante FDM, SLS o 3DP se basan principalmente en materiales cerámicos, tales como fosfato de calcio o hidroxiapatita, que sin embargo adolecen de una baja capacidad de carga mecánica con una porosidad creciente.

Los polímeros biológicamente degradables típicos utilizados como material de sutura, en particular para sutura quirúrgica, se basan en polímeros de poliéster, por ejemplo, policaprolactonas (por ejemplo, poli( $\epsilon$ -caprolactona)) y poli( $\alpha$ -hidroxiácidos) (por ejemplo, ácido poliglicólico, ácido poliláctico y copolímeros de los mismos). Sin embargo, debido a su degradación hidrolítica relativamente rápida que da como resultado la pérdida de sus propiedades mecánicas, estos materiales no pueden usarse como sustitutos de tejido duro. Además, la alta concentración de ácido liberado en el curso de la degradación puede conducir a necrosis del tejido (Schuster et al, *Proceedings LPM 2007 - The 8th Symposium on Laser Precision Microfabrication*).

Entre los polímeros biológicamente degradables fotorreactivos, el poli(fumarato de propileno) y la poli(carbonato de trimetileno-co-caprolactona)-cumarina han demostrado ser apropiados para preparar estructuras porosas por medio de SLA (Melchels et al., *Biomaterials* 31 (2010) 6121-6130; Cooke et al., *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* 64B (2003) 65-69; Lee et al., *Biomacromolecules* 8 (2007) 1077-1084; Matsuda et al., *Macromolecules* 33 (2000) 795-800). Se han implantado subcutáneamente microagujas preparadas mediante SLA a partir de poli(carbonato de trimetileno-co-caprolactona) acrilada en ratas durante un mes y han mostrado una degradación regular por erosión superficial similar a la de una hidrólisis alcalina (Matsuda et al., *J. Biomed. Mater. Res.* 62 (2002) 395-403). Liska et al. evaluaron una diversidad de polímeros fotorreactivos como resinas utilizadas para estereolitografía y fotopolimerización por absorción de dos fotones (TPA, por sus siglas en inglés), respectivamente, para preparar estructuras celulares. Los monómeros basados principalmente en acrilatos, metacrilatos, así como acrilamidas han demostrado ser no citotóxicos y podrían estructurarse mediante métodos estereolitográficos por medio de procesamiento de luz digital (PLP, por sus siglas en inglés) o microestereolitografía láser UV con una resolución de 5 a 10  $\mu\text{m}$  (Liska et al., *J. Coat. Technol. Res.* 4 (2007) 505-510; Schuster et al., *Proceedings LPM 2007 - The 8th Symposium on Laser Precision Microfabrication*).

A pesar de estos esfuerzos, la elección de resinas de impresión disponibles en el mercado todavía es limitada, por lo que existe la necesidad de desarrollar nuevos materiales y composiciones.

Las reacciones de tiol-eno representan un proceso de fotopolimerización establecido utilizado para una diversidad de aparatos, en particular en el campo óptico, biomédico, bioorgánico y dental (Hoyle et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 5301-5338). Las ventajas de las reacciones de tiol-eno residen en una alta reactividad, insensibilidad frente al oxígeno, alta estabilidad química, baja contracción de los polímeros obtenidos, así como altos rendimientos de polimerización (Hoyle et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 42 (2004) 5301-5338). El documento WO 2013/052328 A1 desvela polímeros biocompatibles reabsorbibles formados mediante polimerización tiol-eno de

ésteres vinílicos y carbonatos de vinilo, polímeros que pueden usarse como implante reabsorbible biodegradable.

Las fotopolimerizaciones de tiol-ino se ejecutan con un mecanismo similar a las reacciones de tiol-eno y, por tanto, poseen las mismas ventajas. Sin embargo, los polímeros obtenidos mediante reacciones de tiol-eno tienen un grado de reticulación seis veces mayor y, en consecuencia, una temperatura de transición vítrea significativamente mayor que la de los polímeros a base de tiol-eno correspondientes (Fairbanks et al., *Macromolecules* 42 (2009) 211-217). Debido a la capacidad de un resto alquino para reaccionar con dos monómeros de tiol, monómeros monofuncionales, tales como compuestos que tienen un solo resto alquino, pueden usarse en reacciones de tiol-ino sin terminar la reacción de polimerización. Los polímeros a base de tiol-ino poseen una alta biocompatibilidad y, por tanto, son adecuados para el campo biomédico. El documento WO 2012/103445 A2 desvela la preparación de hidrogeles biodegradables sobre la base de una reacción de tiol-ino, hidrogeles que se describen como adecuados para la biomedicina, por ejemplo, como sustrato para el crecimiento de diversos tipos celulares. El documento US 2011/0144227 A1 desvela dispositivos biomédicos que contienen polímeros con memoria de forma de tiol-eno o tiol-ino. El documento WO 2010/141274 A1 desvela composiciones de polímeros con memoria de forma de tiol-ino que comprenden un compuesto de alquino que tiene al menos un grupo alquino reactivo, un politiol y menos del 2 % en peso de un iniciador de radicales libres. El documento US 3.725.228 desvela composiciones curables de alta energía que comprenden un componente de polieno terminalmente insaturado y un componente de politiol.

Objetos de la invención

A la luz de lo anterior, la presente invención tiene como objetivo superar los problemas y los inconvenientes descritos anteriormente de las resinas de impresión disponibles hasta ahora, en particular las restricciones de las mismas cuando se usan para aparatos médicos o biomédicos. Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una nueva composición de resina que pueda ser particularmente adecuada para la impresión y que se beneficie de las ventajas de las reacciones de polimerización de tiol-ino. Otro objeto es proporcionar un polímero y un artículo que comprenda o que se forme a partir del polímero, que sea altamente biocompatible, tenga un contenido de monómero residual muy bajo y presente baja contracción.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han realizado estudios diligentes para resolver estos objetos y han descubierto que cuando el componente que contiene grupos funcionales alquino en una composición de resina comprende adicionalmente al menos un grupo funcional seleccionado entre un carbonato, un carbamato y/o un éter, no solo puede proporcionarse una resina de impresión que tiene monómeros altamente biocompatibles y que es excelentemente adecuada para un método de impresión 3D, tal como la estereolitografía, con velocidad de curado alta de la resina, conversión de monómero muy alta (evitando de este modo sustancialmente cualquier migración de monómeros desde el producto final) e insensibilidad al oxígeno durante la polimerización, sino que también la biodegradabilidad del polímero resultante, así como de un artículo que comprende o que se forma a partir del polímero, puede ajustarse apropiadamente a las necesidades deseadas de un dispositivo médico o biomédico específico y la contracción del polímero resultante es baja debido a la formación de una red homogénea, así como las propiedades mecánicas, tales como el módulo elástico, son excelentes debido a su alto grado de reticulación, propiedades que son particularmente beneficiosas en aparatos médicos o biomédicos, tales como implantación, sustitución o reemplazo de hueso, sustitución o reemplazo de tejido y/o aplicaciones dentales. Además, la composición y un método de impresión que utiliza la composición pueden estar libres de disolvente, lo que mejora adicionalmente la biocompatibilidad de los productos resultantes debido a la ausencia de cualquier disolvente residual. Además, pueden incluirse aditivos en la composición, que pueden proporcionar propiedades ventajosas específicas a medida adicionales de los productos resultantes, según se desee.

En consecuencia, la presente invención se refiere a una composición de resina que comprende:

al menos un compuesto C1 que tiene

(i) al menos un grupo funcional alquino terminal, y

(ii) al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter; y

al menos un compuesto C2 que tiene al menos dos grupos funcionales tiol,

en la que el al menos un compuesto C1 comprende un compuesto que tiene un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato de butinilo, un carbamato de butinilo, un butinil éter, un carbonato de pentinilo, un carbamato de pentinilo y un pentinil éter.

La composición de resina de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuada para la impresión.

En consecuencia, la presente invención se refiere adicionalmente al uso de la composición de resina de acuerdo con la presente invención como o en una tinta.

Los componentes C1 y C2 de la composición de resina de acuerdo con la presente invención pueden proporcionarse en particular de una manera separada espacialmente, por ejemplo, en un kit, en particular un kit de piezas.

Por tanto, la presente invención también se refiere a un kit que comprende:

- 5 al menos un compuesto C1 que tiene
- (i) al menos un grupo funcional alquino terminal, y
  - (ii) al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter; y
- 10 al menos un compuesto C2 que tiene al menos dos grupos funcionales tiol.

Además, la presente invención se refiere al uso del kit de acuerdo con la presente invención para preparar una composición de resina para su uso como o en una tinta.

La presente invención se refiere adicionalmente a un método de impresión que comprende las etapas de

20 proporcionar la composición de resina de acuerdo con la presente invención, en la que la composición de resina comprende adicionalmente al menos un iniciador; y

dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina de manera de provocar la polimerización de la al menos una parte de la composición de resina y de manera de obtener un polímero.

Además, la presente invención se refiere a un polímero obtenible mediante el método de impresión de acuerdo con la presente invención.

Además, la presente invención se refiere a un artículo que comprende o que se forma a partir del polímero de acuerdo con la presente invención.

30 El polímero y el artículo obtenidos de acuerdo con la presente invención pueden usarse para diversos aparatos.

En consecuencia, la presente invención se refiere adicionalmente al uso del polímero o del artículo de acuerdo con la presente invención en una aplicación médica o biomédica.

35 Otros objetos y muchas de las ventajas consiguientes de las realizaciones de la presente invención se apreciarán fácilmente y se comprenderán mejor con referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones y los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

40 La Figura 1 es una ilustración gráfica de los resultados del ensayo del Ejemplo 1 que indica las velocidades de reacción de los monómeros de alquino sometidos a ensayo y los monómeros de (met)acrilato comparativos y que muestra adicionalmente sus fórmulas químicas estructurales.

45 La Figura 2 es una ilustración gráfica tridimensional de la disminución temporal del pico de alquino (a  $3280\text{ cm}^{-1}$ ) del trietilenglicol dibut-1-inil éter de acuerdo con el Ejemplo 2.

50 La Figura 3 es una ilustración gráfica tridimensional de la disminución temporal del pico de tiol (a  $2565\text{ cm}^{-1}$ ) del TMPMP en una reacción de tiol-ino con trietilenglicol dibut-1-inil éter de acuerdo con el Ejemplo 2.

La Figura 4 es una ilustración gráfica tridimensional de la disminución temporal de la banda de alqueno (a  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) del diacrilato de 1,4-butanodiol de acuerdo con el Ejemplo 2.

55 La Figura 5 es una ilustración gráfica de la disminución temporal del contenido de alquino y alqueno, respectivamente, durante la fotopolimerización de diacrilato de 1,4-butanodiol, 1,4-trietilenglicol dibut-1-inil éter y carbonato de 1,4-butanodiol dipropargilo obtenida por medio de mediciones de FTIR en tiempo real de acuerdo con el Ejemplo 2.

60 La Figura 6 es una ilustración gráfica de la disminución temporal del contenido de alquino y alqueno, respectivamente, durante la fotopolimerización de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, 1,4-butanodiol dibut-1-inil éter y 1,4-butanodiol dipropargil éter obtenida por medio de mediciones de FTIR en tiempo real de acuerdo con el Ejemplo 2.

65 La Figura 7 muestra ilustraciones de la citotoxicidad dependiente de la concentración después de la incubación durante 48 h de diacrilato de 1,4-butanodiol (A), 1,4-butanodiol dibut-1-inil éter (B), dimetacrilato de 1,4-butanodiol (C), 1,4-butanodiol dipropargil éter (D) y carbonato de 1,4-butanodiol dipropargilo (E).

## Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo en el presente documento, se describirán detalles de la presente invención y otras características y ventajas de la misma. Sin embargo, la presente invención no se limita a las siguientes descripciones específicas, sino que son solo con fines ilustrativos. A menos que se indique específicamente lo contrario, las expresiones "al menos parcialmente", "al menos parcial" o "al menos una parte de", como se usan en el presente documento, pueden significar al menos el 5 % de la misma, en particular al menos el 10 % de la misma, en particular al menos el 15 % de la misma, en particular al menos el 20 % de la misma, en particular al menos el 25 % de la misma, en particular al menos el 30 % de la misma, en particular al menos el 35 % de la misma, en particular al menos el 40 % de la misma, en particular al menos el 45 % de la misma, en particular al menos el 50 % de la misma, en particular al menos el 55 % de la misma, en particular al menos el 60 % de la misma, en particular al menos el 65 % de la misma, en particular al menos el 70 % de la misma, en particular al menos el 75 % de la misma, en particular al menos el 80 % de la misma, en particular al menos el 85 % de la misma, en particular al menos el 90 % de la misma, en particular al menos el 95 % de la misma, en particular al menos el 98 % de la misma y también puede significar el 100 % de la misma.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de resina que comprende:

al menos un compuesto C1 que tiene

- (i) al menos un grupo funcional alquino terminal, y
- (ii) al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter; y

al menos un compuesto C2 que tiene al menos dos grupos funcionales tiol.

El término "composición", como se usa en el presente documento, puede significar en particular que los componentes (ingredientes) de la composición están muy próximos entre sí y/o que los componentes se mezclan (intensamente) entre sí, por ejemplo, usando un mezclador, un agitador y/o agitando, para formar de este modo la composición. En particular, los componentes de las composiciones pueden estar distribuidos uniformemente o dispersados por toda la composición. La composición puede ser en particular sólida, semisólida (pastosa) o líquida, en particular una solución líquida o una suspensión semisólida o líquida.

La composición de resina puede ser en particular una composición de resina fotorreactiva y/o termorreactiva. El término "fotorreactivo", como se usa en el presente documento, puede significar en particular que la composición de resina, en particular algunos o todos sus componentes, experimentan una reacción (química) tras la irradiación con un haz de activación transportador de energía, en particular con radiación electromagnética. El término "termorreactivo", como se usa en el presente documento, puede significar en particular que la composición de resina, en particular algunos o todos sus componentes, experimentan una reacción (química) tras suministrar energía térmica a la composición de resina, tal como mediante calentamiento y/o mediante irradiación con radiación electromagnética en las regiones de longitud de onda infrarroja o de microondas.

La composición de resina puede ser particularmente adecuada para la impresión, por ejemplo, en un método de impresión de acuerdo con la presente invención. En consecuencia, la composición de resina puede usarse en particular como una tinta (una tinta de impresión), es decir, la propia composición de resina puede usarse directamente como una tinta. Análogamente, la composición de resina puede usarse en particular en una tinta (una tinta de impresión), es decir, como componente o ingrediente de una tinta junto con uno o más componentes o ingredientes adicionales apropiados, normalmente utilizados en una tinta.

La composición de resina comprende al menos dos componentes o ingredientes: al menos un compuesto C1 (también denominado "componente de ino" o "monómero de ino") y al menos un compuesto C2 (también denominado "componente de tiol" o "monómero de tiol"). Como es evidente, la composición de resina puede contener más de un compuesto C1 (tal como mezclas de diferentes compuestos C1) y/o más de un compuesto C2 (tal como mezclas de diferentes compuestos C2), así como ingredientes o componentes adicionales, que se describirán a continuación.

El compuesto C1 tiene (i) al menos un grupo funcional alquino terminal y (ii) al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter.

La expresión "grupo funcional alquino terminal", como se usa en el presente documento y como lo entiende habitualmente un experto en la materia, representa un resto que tiene un triple enlace carbono-carbono en el que uno de los átomos de carbono se une a un átomo de hidrógeno. En otras palabras, un grupo funcional alquino terminal puede representarse mediante la fórmula general " $\text{-C}\equiv\text{CH}$ ". El grupo funcional alquino terminal también puede estar presente en forma protegida, por ejemplo, como un grupo alquino protegido con sililo (tal como trimetilsililo (TMS)) y/o como un complejo del triple enlace carbono-carbono con, por ejemplo, octacarbonilo de

dicobalto. La desprotección apropiada (retirada del grupo protector) debe realizarse entonces, como es bien sabido por un experto en la materia, antes del uso de la composición de resina, por ejemplo, en un método de impresión o en cualquier otro uso previsto de la misma donde el grupo funcional alquino terminal tiene por objeto formar parte en una reacción de tiol-ino.

5 Los términos "carbonato", "carbamato" y "éter", como se usan en el presente documento, corresponden a los significados generalmente aceptados de los mismos. Un carbonato puede representarse mediante la fórmula general "-O(CO)O-", un carbamato puede representarse mediante las fórmulas generales "-(NR)(CO)O-" o "-O(CO)(NR)-" (en las que R puede representar en particular, independientemente entre sí- un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o cualquier otro resto representado por R<sub>10</sub> como se define a continuación) y un éter puede representarse mediante la fórmula general "-O-".

15 Estos grupos funcionales permiten un ajuste apropiado de las propiedades fisiológicas de un producto (tal como un polímero o un artículo que comprende o que se forma a partir del polímero) obtenido después de la reacción de tiol-ino, por ejemplo, mediante un método de impresión, en un cuerpo humano o animal, tal como cuando se usa como dispositivo médico o biomédico. Por ejemplo, un grupo funcional éter es difícilmente hidrolizable en un entorno fisiológico y, en consecuencia, un producto obtenido a partir de una composición de resina en la que el al menos un componente C1 comprende un grupo funcional éter es sustancialmente no biodegradable y, por tanto, es particularmente adecuado como producto dental, tal como una prótesis dental. Por otro lado, un grupo funcional carbamato y, en particular, un grupo funcional carbonato puede hidrolizarse más fácilmente (por ejemplo, enzimáticamente) en un entorno fisiológico y, en consecuencia, un producto obtenido a partir de una composición de resina en la que el al menos un componente C1 comprende un carbamato funcional grupo y/o un grupo funcional carbonato es sustancialmente biodegradable y, por tanto, es particularmente adecuado como implante, un sustituto de hueso y/o un sustituto de tejido, que con frecuencia tienen por objeto degradarse gradualmente y sustituirse por material fisiológico natural. También podría ser ventajoso que el producto sea al menos parcialmente biodegradable y al menos parcialmente no biodegradable, por ejemplo, si se desea un determinado soporte mecánico persistente, o que una parte del producto se biodegrade relativamente rápido mientras que una parte del producto se biodegrade relativamente lentamente, lo que puede ser particularmente ventajoso cuando se usa el producto como implante, sustituto de hueso y/o sustituto de tejido. De este modo, también pueden ser apropiadas combinaciones de grupos funcionales éter, carbamato y/o carbonato, en particular combinaciones de grupos funcionales éter y carbamato, combinaciones de grupos funcionales éter y carbonato, combinaciones de grupos funcionales carbamato y carbonato y combinaciones de grupos funcionales éter, carbamato y carbonato, de acuerdo con las necesidades específicas. Además de uno cualquiera de un grupo funcional éter, carbamato y/o carbonato, el compuesto C1 puede comprender en particular un grupo funcional éster, que podría proporcionar adicionalmente propiedades fisiológicas específicas deseadas del producto (tal como su grado y tasa (velocidad) de biodegradación en un entorno fisiológico). Puede haber otros grupos funcionales que sean más o menos hidrolizables/escindibles en condiciones fisiológicas contenidos en el compuesto C1, pero también en el compuesto C2.

40 El grupo funcional alquino terminal del compuesto C1 es uno cualquiera seleccionado entre el grupo que consiste en butinilo y pentinilo. El butinilo puede representarse mediante las fórmulas generales "-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡C-H" o "-C(CH<sub>3</sub>)H-C≡C-H" y el pentinilo puede representarse mediante las fórmulas generales "-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡C-H" o "-C(CH<sub>3</sub>)H-CH<sub>2</sub>-C≡C-H", "-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)H-C≡C-H" o "-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C≡C-H". Pueden preferirse los grupos lineales (no ramificados) de los mismos, es decir, "-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡C-H" y "-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡C-H".

45 Los presentes inventores han hecho el hallazgo inesperado de que cuanto mayor es la cadena de átomos de carbono del grupo funcional alquino terminal, mayor es la reactividad entre el grupo funcional alquino terminal y un grupo tiol en una reacción de tiol-ino y, en consecuencia, más rápidamente tiene lugar la reticulación resultante, lo que es ventajoso para un método de impresión, en particular un método de impresión tridimensional donde normalmente el objeto que se ha de imprimir se forma capa a capa, lo que requiere que la capa anterior se endurezca o cure sustancialmente antes de formar la capa posterior. Por tanto, el tiempo de impresión puede acortarse con un número creciente de átomos de carbono en el grupo funcional alquino terminal. Por otro lado, los presentes inventores han descubierto que cuanto mayor es la cadena de átomos de carbono del grupo funcional alquino terminal, más flexibles son las reticulaciones formadas y, en consecuencia, las propiedades mecánicas de la red resultante (polímero), en particular su resistencia mecánica y la rigidez pueden verse alteradas, lo que no se desea cuando una forma específica y la integridad mecánica del producto final o artículo es un asunto importante, por ejemplo, cuando se usa como implante, sustituto de hueso y/o producto dental, tal como una prótesis dental.

60 Un grupo funcional alquino terminal del compuesto C1 de uno cualquiera seleccionado entre el grupo que consiste en butinilo y pentinilo ha demostrado ser muy apropiado para los fines de la presente invención. Un grupo funcional alquino terminal del compuesto C1 de butinilo y/o pentinilo puede ser ventajoso en términos de velocidad de polimerización. En particular, un grupo butinilo como el al menos un grupo funcional alquino terminal es particularmente ventajoso en términos de velocidad de polimerización y propiedades mecánicas de la red polimérica formada.

65 El al menos un compuesto C1 comprende un compuesto que tiene un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato de butinilo, un carbamato de butinilo, un butinil éter, un carbonato de pentinilo, un



Los ejemplos adecuados del grupo cicloalquilo incluyen grupos cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, en particular grupos cicloalquilo C<sub>4</sub> a C<sub>15</sub>, en particular grupos cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, en particular grupos cicloalquilo C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub>.

- 5 Los ejemplos adecuados del grupo arilo incluyen grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, en particular grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, en particular grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, en particular grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>. En particular, el grupo arilo puede ser un grupo fenilo.

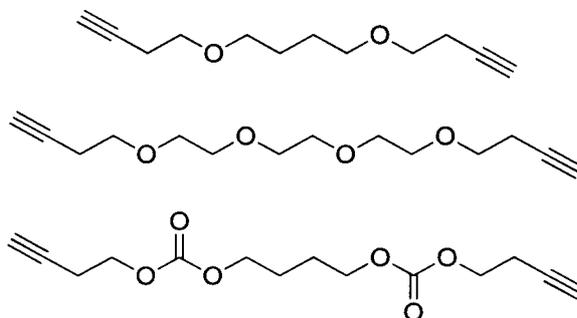
- 10 Un "grupo aralquilo", como se usa en el presente documento, denota un grupo que tiene un resto alifático y un resto aromático, en el que el resto alifático se une al grupo funcional éter, carbonato o carbamato, respectivamente, de los respectivos compuestos representados mediante las fórmulas generales (II), (III), (V), (VI), (VIII), (IX), (XI) y (XII), y en el que el resto aromático y/o el resto alifático pueden comprender opcionalmente un heteroátomo. En otras palabras, un "grupo aralquilo" representa un grupo alquilo o cicloalquilo (o un grupo heteroalquilo o heterocicloalquilo) que tiene un grupo arilo (o un grupo heteroarilo) como sustituyente. Los restos alifáticos y aromáticos adecuados del grupo aralquilo corresponden a los grupos alquilo, cicloalquilo y arilo (o grupos heteroalquilo, heterocicloalquilo y heteroarilo, respectivamente), como se han definido anteriormente.

- 20 Un "grupo alcarilo", como se usa en el presente documento, denota un grupo que tiene un resto alifático y un resto aromático, en el que el resto aromático se une al grupo funcional éter, carbonato o carbamato, respectivamente, de los respectivos compuestos representados mediante las fórmulas generales (II), (III), (V), (VI), (VIII), (IX), (XI) y (XII), y en el que el resto alifático y/o el resto aromático pueden comprender opcionalmente un heteroátomo. En otras palabras, un "grupo alcarilo" representa un grupo arilo (o un grupo heteroarilo) que tiene un grupo alquilo o cicloalquilo (o un grupo heteroalquilo o heterocicloalquilo) como sustituyente. Los restos alifáticos y aromáticos adecuados del grupo alcarilo corresponden a los grupos alquilo, cicloalquilo y arilo (o grupos heteroalquilo, heterocicloalquilo y heteroarilo, respectivamente), como se han definido anteriormente.

- 30 En una realización, el al menos un compuesto C1 tiene un grupo funcional alquino terminal, por ejemplo, en el que m, o, q, r, t, u, w y x en las fórmulas generales (II), (III), (V), (VI), (VIII), (IX), (XI) y (XII) anteriores es 1. Los monómeros de alquino monofuncionales son normalmente líquidos que tienen una viscosidad relativamente baja. Si la composición de resina contiene dichos monómeros de alquino monofuncionales, la composición de resina también es normalmente un líquido que tiene una viscosidad relativamente baja. Dichos líquidos de viscosidad baja son particularmente adecuados como tinta para un método de impresión por chorro de tinta donde las tintas altamente viscosas pueden ser difíciles de expulsar de la boquilla de chorro de tinta. Cabe señalar que debido a la presencia de un triple enlace carbono-carbono en el monómero de ino, un monómero de alquino monofuncional puede reaccionar con dos grupos funcionales tiol en una reacción de tiol-ino para de manera que la reacción de polimerización pueda transcurrir (no termina) incluso si solo hay un grupo alquino funcional presente en el monómero de ino.

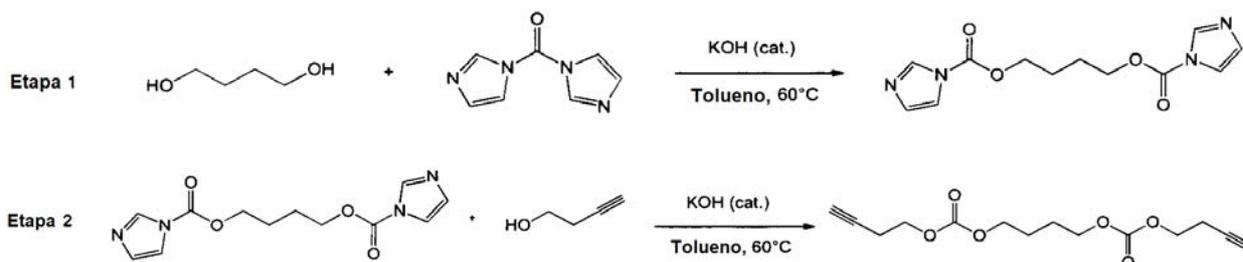
- 40 En una realización, el al menos un compuesto C1 tiene al menos dos grupos funcionales alquino terminales, tales como 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 o más grupos funcionales alquino terminales. Dichos compuestos C1 pueden ser particularmente ventajosos cuando no se requiere una viscosidad baja de la composición de resina y/o cuando se desea una red polimérica fuerte particular con una gran diversidad de reticulaciones.

- 45 Los ejemplos apropiados del al menos un compuesto C1 incluyen, por ejemplo, los siguientes compuestos:

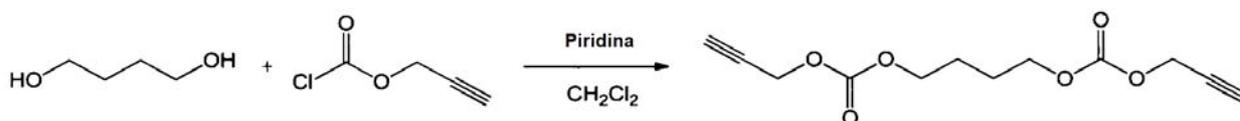


- 55 Los compuestos C1 como se definen en el presente documento pueden prepararse mediante métodos de síntesis orgánica bien establecidos usando materiales de partida disponibles en el mercado.

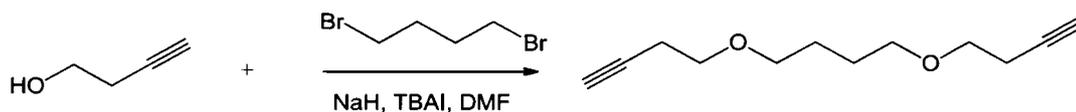
Por ejemplo, puede prepararse un compuesto que tiene al menos un grupo funcional alquino terminal y al menos un grupo funcional carbonato como se muestra a continuación a modo de ejemplos específicos. Cabe señalar que estos ejemplos específicos son solo con fines ilustrativos y no deben interpretarse como limitantes de ninguna manera.



- 5 Como enfoque alternativo al método anterior de dos etapas, el siguiente método de una etapa para sintetizar compuestos que tengan al menos un grupo funcional alquino terminal y al menos un grupo funcional carbonato se ilustra a continuación:



- 10 Como ejemplo adicional, puede prepararse un compuesto que tenga al menos un grupo funcional alquino terminal y al menos un grupo funcional éter por medio de síntesis de éter Williamson, como se ilustra a continuación:



- 15 El compuesto C2 tiene al menos dos grupos funcionales tiol.

20 La expresión "grupo funcional tiol", como se usa en el presente documento y como comprende habitualmente un experto en la materia, representa un grupo funcional representado por la fórmula general "-SH" que también puede estar presente en forma protegida representada, por ejemplo, por la fórmula general "-SZ", en la que "Z" representa un grupo de protección para "-SH", es decir, un grupo de protección de tiol.

25 En una realización, al menos uno de los grupos funcionales tiol comprende un grupo protector de tiol. En otras palabras, al menos uno de los grupos funcionales tiol puede estar presente en forma protegida o al menos uno de los grupos funcionales tiol puede representarse mediante la fórmula general "-SZ", en la que "Z" representa un grupo de protección para "-SH", es decir, un grupo de protección de tiol. El grupo de protección de tiol puede seleccionarse en particular entre el grupo que consiste en un grupo acilo, un grupo sililo y un grupo siloxilo. En el caso de un grupo de protección de acil tiol, el grupo funcional tiol en particular representa un tioéster. En el caso de un grupo de protección de silil tiol, el grupo funcional tiol en particular representa un silil tioéter. En el caso de un grupo de protección de siloxil tiol, el grupo funcional tiol en particular representa un tioéster de sililo.

30 Los ejemplos adecuados para un grupo de protección de acil tiol incluyen formilo y acetilo. Los ejemplos adecuados para un grupo de protección de silil tiol incluyen trimetilsililo, trietilsililo, *terc*-butildimetilsililo, *terc*-hexilsililo, trihexilsililo y tripropilsililo. Los ejemplos adecuados para un grupo de protección de siloxil tiol incluyen trimetilsiloxilo, trietilsiloxilo, *terc*-butildimetilsiloxilo, *terc*-hexilsiloxilo, trihexilsiloxilo y tripropilsiloxilo.

35 La desprotección apropiada (retirada del grupo protector) debe realizarse, como es bien conocido por un experto en la materia, antes del uso de la composición de resina, por ejemplo, en un método de impresión o en cualquier otro uso previsto de la misma, donde el grupo funcional tiol tiene por objeto participar en una reacción de tiol-ino. Por ejemplo, en el caso de un grupo de protección de silil tiol (un silil tioéter), la desprotección puede realizarse por reacción con un fotoácido, es decir, un compuesto que genera un ácido tras la irradiación con radiación electromagnética. Análogamente, en el caso de un grupo de protección de acilo o siloxil tiol (un tioéster o un tioéster de sililo), la desprotección puede realizarse por reacción con una fotobase, es decir, un compuesto que genera una base tras la irradiación con radiación electromagnética.

40 En consecuencia, la composición de resina puede comprender adicionalmente al menos un fotoácido y/o al menos una fotobase. En particular, en el caso de un grupo de protección de silil tiol (un silil tioéter), la composición de resina puede comprender adicionalmente al menos un fotoácido y en el caso de un grupo de protección de acilo o un grupo de protección de siloxil tiol (un tioéster o un sililtioéster), la composición de resina puede comprender adicionalmente al menos una fotobase.

Los ejemplos adecuados para un fotoácido (generador de fotoácido, PAG, por sus siglas en inglés) incluyen

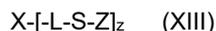
- Generadores de fotoácidos iónicos, en particular
  - 5      o Sales de onio, tales como sales de onio de arildiazonio, diariliodonio (por ejemplo, Cyracure UVI-6976 disponible en The Dow Chemical Company, Esacure 1064 disponible en Lamberti SpA, QL Cure 211 disponible en CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD), triarilsulfonio (por ejemplo, Omnicat 440 disponible en IGM Resins BV, Irgacure 250 disponible en BASF SE, Rhodorsil 207 disponible en Rhodia), sales de triarilselenonio o triarilfosfonio que contienen haluros complejos tales como BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup> como contraiones,
  - 10     o Complejos de areno de hierro (por ejemplo, Irgacure 261 disponible en BASF SE) que contienen haluros complejos tales como BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup> como contraiones,
  - o Sales de dialquilfenacil sulfonio que contienen haluros complejos tales como BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup> como contraiones
  
- 15    - Generadores de fotoácidos no iónicos, en particular
  - o 2-Nitrobenciléster de ácidos carboxílicos
  - o 2-Nitrobenciléster de ácidos sulfónicos
  - o Compuestos de sulfonas que generan ácido sulfínico tras la irradiación UV
  - 20     o Triarilfosfatos
  - o Sulfonatos de N-hidroxiimida (por ejemplo, perfluoro-1-butanosulfonato de N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida)
  - o Ésteres de ácido sulfónico de fenol
  - o Diazaftoquinonas
  - 25     o Sulfonatos de imino
  - o Triclorometil-1,3,5-triazinas (por ejemplo, 2-(4-metoxiestiril)-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina)

y/o mezclas de uno cualquiera de los anteriores.

- 30    Los ejemplos adecuados para una fotobase (generador de fotobases, PBG, por sus siglas en inglés) incluyen
- Carbamatos (por ejemplo, m-nitrofenilo, 3,5-dimetoxibencilo, 1-metil-1-(3,5-dimetoxifenil)etilo, α-metilnitropiperonilo, o-nitrobencilo, 3,4-dimetoxi-6-nitrobencilo, fenil(o-nitrofenil)metilo, 2-(2-nitrofenil)etilo, 6-nitroveratrilo, 4-metoxifencilo, carbamatos de 3'5'-dimetoxibenzoína)
  - 35    - o-Aciloiximas
  - Sales de amonio
  - Sulfoamidas
  - Formamidas
  - Nifedipinas
  - 40    - Aminaimidas
  - α-Aminocetonas
  - o-Carbamoiloximas

y/o mezclas de uno cualquiera de los anteriores.

- 45    En una realización, el al menos un compuesto C2 puede representarse mediante la siguiente fórmula general (XIII):



- 50    en la que

z representa un número entero de 2 a 1000;

Z representa, independientemente entre sí en cada aparición, hidrógeno o un grupo protector de tiol;

- 55    L representa, independientemente entre sí en cada aparición, un enlace simple o un grupo divalente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heteroalquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo cicloalquileo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heterocicloalquileo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo arileno sustituido o sin sustituir; un grupo heteroarileno sustituido o sin sustituir; un grupo aralquileo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; un grupo alcarileno

- 60    lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; o un grupo divalente que contiene silicio; y  
 X representa un grupo z-valente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heteroalquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo cicloalquilo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo

heterocicloalquilo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo arilo sustituido o sin sustituir; un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir; un grupo aralquilo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; un grupo alcarilo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; o un grupo z-valente que contiene silicio.

- 5 En la fórmula general (XIII), z puede representar en particular un número entero de 2 a 1000, con un límite de intervalo inferior de, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y/o con un límite de intervalo superior de, por ejemplo, 1000, 900, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 275, 250, 225, 200, 190, 180, 170, 160, 150, 140, 130, 125, 120, 115, 110, 105, 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 38, 36, 35, 34, 33, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, incluyendo cualquier combinación única de valores límite de intervalo superior.

Las definiciones de las expresiones "lineal", "ramificado", "saturado", "insaturado", "sin sustituir" y "sustituido" pueden corresponder en particular a las definiciones proporcionadas anteriormente. De manera similar, las definiciones y/o ejemplos adecuados de las expresiones "grupo alquileno", "grupo heteroalquileno", "grupo cicloalquileno", "grupo heterocicloalquileno", "grupo arileno", "grupo heteroarileno", "grupo aralquileno" y "grupo alcarileno", respectivamente, pueden corresponder en particular a las definiciones proporcionadas anteriormente y/o ejemplos adecuados de las expresiones "grupo alquilo", "grupo heteroalquilo", "grupo cicloalquilo", "grupo heterocicloalquilo", "grupo arilo", "grupo heteroarilo", "grupo aralquilo" y "grupo alcarilo", respectivamente, excepto porque los grupos representados por L son grupos divalentes (bivalentes), como también se indica por su sufijo "-eno". Análogamente, las definiciones y/o ejemplos adecuados de las expresiones "grupo alquilo", "grupo heteroalquilo", "grupo cicloalquilo", "grupo heterocicloalquilo", "grupo arilo", "grupo heteroarilo", "grupo aralquilo" y "grupo alcarilo" representadas por X pueden corresponder en particular a las definiciones proporcionadas anteriormente, excepto porque los grupos representados por X son grupos z-valentes.

- 25 El "grupo divalente que contiene silicio" y/o el "grupo z-valente que contiene silicio" pueden incluir en particular grupos que contienen uno o más átomos de silicio (Si) y opcionalmente además uno o más de, por ejemplo, átomos de C, O, N, P y/o H. Los ejemplos adecuados de los mismos incluyen un átomo de Si,  $-(\text{Si-alquil})_z-$  (tal como  $-(\text{Si-CH}_2)_z-$ ),  $-(\text{Si-O})_z-$  y  $-(\text{Si-N})_z-$ .

- 30 En una realización, Z puede representar, independientemente entre sí en cada aparición, hidrógeno o un grupo de protección de tiol seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo acilo, un grupo sililo y un grupo siloxalo.

En una realización, L puede, independientemente entre sí en cada aparición, representar un enlace simple o un grupo divalente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquileno lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;  $-(\text{CO})\text{O}-$ ;  $-\text{O}(\text{CO})-$ ; un grupo éster de alquilo divalente lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; un grupo acileno lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alcoxileno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; un grupo cicloalquileno saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir que tiene de 3 a 12 átomos de carbono; un grupo arileno sustituido o sin sustituir que tiene de 6 a 16 átomos de carbono; o un grupo alquileno lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono e intercalado con uno o más de entre oxígeno, azufre, un grupo imina sustituido o sin sustituir,  $-(\text{CO})-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})-$ ,  $-(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-(\text{NR}_{10})(\text{CO})\text{O}-$  y/o  $-\text{O}(\text{CO})(\text{NR}_{10})-$ , siendo  $\text{R}_{10}$  como se ha definido anteriormente.

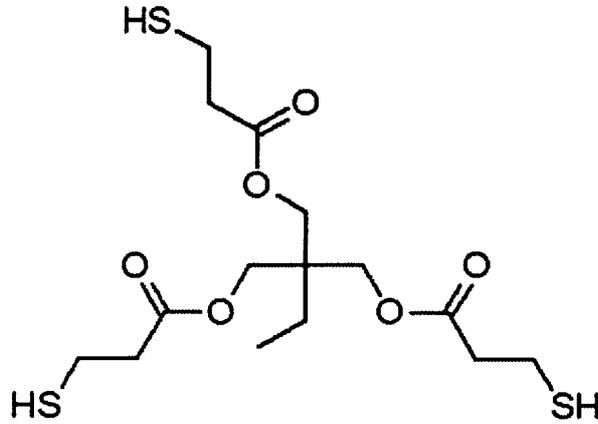
- 45 En una realización, X puede representar un grupo z-valente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; un grupo éster de alquilo z-valente lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; un grupo acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alcoxi lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; un grupo cicloalquilo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir que tiene de 3 a 12 átomos de carbono; un grupo arileno sustituido o sin sustituir que tiene de 6 a 16 átomos de carbono; un grupo lineal o ramificado o cíclico de uno cualquiera de entre un átomo de Si,  $-(\text{Si-alquil})_z-$  (tal como  $-(\text{Si-CH}_2)_z-$ ),  $-(\text{Si-O})_z-$  o  $-(\text{Si-N})_z-$ , estando el grupo z veces sustituido con  $-\text{L-SH}$ ; o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono e intercalado con uno o más de entre oxígeno, azufre, un grupo imina sustituido o sin sustituir,  $-(\text{CO})-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})-$ ,  $-(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$ ,  $-(\text{NR}_{10})(\text{CO})\text{O}-$  y/o  $-\text{O}(\text{CO})(\text{NR}_{10})-$ , siendo  $\text{R}_{10}$  como se ha definido anteriormente.

En una realización, el al menos un compuesto C2 puede tener al menos dos grupos funcionales tiol y al menos uno, en particular al menos dos, grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en un silano (un átomo de Si), un siloxano ( $-\text{Si-O}-$ ), un carbonato, un carbamato, un éter y un éster. En particular, el número de grupos funcionales tiol y el número de grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato, un éter y un éster pueden ser iguales o diferentes en al menos un compuesto C2. Por ejemplo, el número de grupos funcionales tiol y/o el número de grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato, un éter y un éster puede ser 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 o más y/o 1000, 900, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300, 275, 250, 225, 200, 190, 180, 170, 160, 150, 140, 130, 125, 120, 115, 110, 105, 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40,

38, 36, 35, 34, 33, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 o menos.

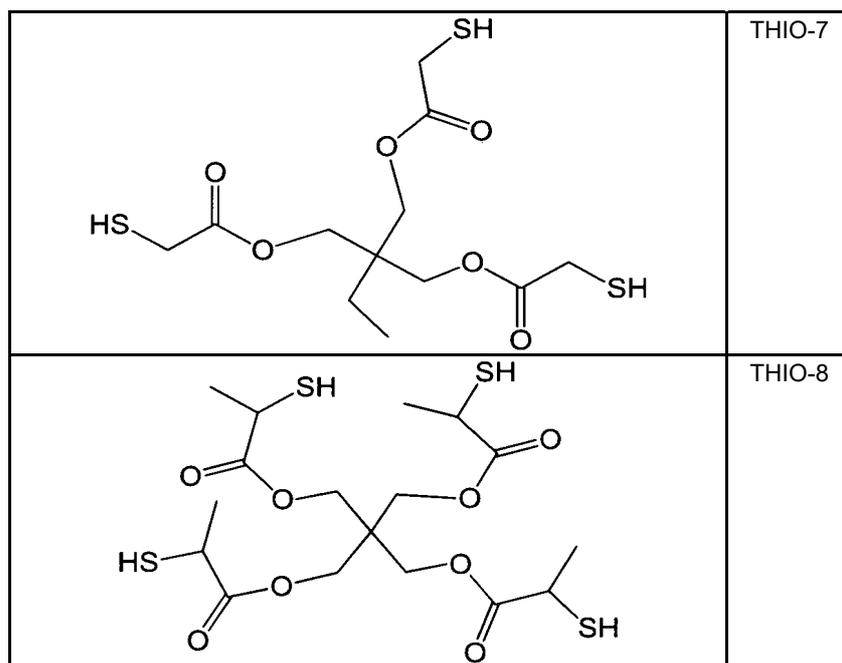
Los ejemplos apropiados del al menos un compuesto C2 incluyen, por ejemplo, los siguientes compuestos:

5



Tri(3-mercaptopropionato) de trimetilpropano (TMPMP)

	THIO-1
	THIO-2
	THIO-3
	THIO-4
	THIO-5
	THIO-6



Se muestran ejemplos apropiados adicionales del al menos un compuesto C2 en las páginas 23 y 24 del documento WO 2013/052328 A1, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

- 5 En una realización, la relación entre el número de grupos funcionales alquino terminales y el número de grupos funcionales tiol puede ser de 1:1,8 a 1:2,25 en la composición de resina, en particular de 1:1,85 a 1:2,2, en particular de 1:1,88 a 1:2,15, en particular de 1:1,9 a 1:2,1, en particular de 1:1,95 a 1:2,05, en particular aproximadamente de 1:2. Si la relación entre el número de grupos funcionales alquino terminales y el número de grupos funcionales tiol en la composición de resina se encuentra dentro de los intervalos anteriores, el número de grupos reactivos residuales (después de la finalización de la reacción de tiol-ino) y el número de monómeros residuales (después de la finalización de la reacción de tiol-ino) en el polímero formado pueden minimizarse, lo que puede ser ventajoso en particular cuando el polímero (o un artículo que comprende o se forma a partir del monómero) se usa en aparatos médicos o biomédicos.
- 10
- 15 En una realización, la relación entre el número de grupos funcionales alquino terminales y el número de grupos funcionales tiol puede ser inferior a 1:2, por ejemplo, de 1:2,01 a 1:2,3, en particular de 1:2,05 a 1:2,25, de 1:2,1 a 1:2,2. Si la relación entre el número de grupos funcionales alquino terminales y el número de grupos funcionales tiol en la composición de resina se encuentra dentro de los intervalos anteriores, pueden quedar algunos grupos funcionales tiol en el polímero formado después de completar la reacción de tiol-ino, en particular sobre la superficie del polímero o de un artículo que comprende o se forma a partir del polímero. De este modo, puede obtenerse un polímero o artículo de superficie modificada. En particular, dichos grupos funcionales tiol restantes o residuales pueden servir como un sitio de anclaje o de acoplamiento (sitio de unión) capaz de acoplar el polímero o el artículo con un aditivo, tal como una carga orgánica (por ejemplo, heparina) y/o una carga inorgánica. La unión (acoplamiento) del grupo funcional tiol restante o residual con un aditivo puede realizarse, por ejemplo, por medio de una reacción de tiol-eno, tal como una adición de tiol-Michael, normalmente catalizada en condiciones básicas. La unión (acoplamiento) del grupo funcional tiol restante o residual con un aditivo también puede implicar la formación de enlaces disulfuro (puentes disulfuro), en particular en el caso de que una proteína o un péptido que se ha de aplicar con el polímero o el artículo. De este modo, el polímero o el artículo pueden transmitirse con propiedades fisiológicamente beneficiosas adicionales, por ejemplo, con propiedades anticoagulantes en el caso de la heparina.
- 20
- 25
- 30 El al menos un compuesto C1 puede estar contenido en la composición de resina en una cantidad del 10 al 90 % en peso, en particular del 15 al 85 % en peso, en particular del 20 al 80 % en peso, en particular del 25 al 75 % en peso, tal como del 20 al 70 % en peso, del 25 al 65 % en peso, del 30 al 60 % en peso, del 35 al 55 % en peso, del 38 al 52 % en peso o del 40 al 50 % en peso.
- 35
- 40 El al menos un compuesto C2 puede estar contenido en la composición de resina en una cantidad del 10 al 90 % en peso, en particular del 15 al 85 % en peso, en particular del 20 al 80 % en peso, en particular del 25 al 75 % en peso, tal como del 20 al 70 % en peso, del 25 al 65 % en peso, del 30 al 60 % en peso, del 35 al 55 % en peso, del 38 al 52 % en peso o de 40 a 50 % en peso.
- En una realización, la composición de resina puede comprender adicionalmente al menos un iniciador seleccionado entre el grupo que consiste en un fotoiniciador y un iniciador térmico. La presencia de al menos un iniciador en la

composición de resina puede facilitar el inicio de la reacción entre el componente de ino y el componente de tiol en una reacción de tiol-ino. Por tanto, la presencia de al menos un iniciador puede aumentar la velocidad de polimerización (velocidad) y/o reducir el tiempo de curado. Como consecuencia, la presencia de al menos un iniciador es particularmente ventajosa cuando la composición de resina se usa como o en una tinta para un método de impresión, en particular un método de impresión tridimensional donde normalmente el objeto que se ha de imprimir se forma capa a capa lo que requiere que la capa anterior se endurezca o cure sustancialmente antes de formar la capa posterior. Además, mediante el uso de un fotoiniciador y/o un iniciador térmico, la reacción de tiol-ino puede controlarse selectivamente, en particular en términos de una ubicación o área específica o dentro de la composición de resina donde se supone que se inicia/promueve la polimerización, según se desee, por ejemplo, dirigiendo una fuente de energía apropiada a la ubicación o área específica, lo que permite la formación de estructuras específicas con alta resolución como resultado de un método de impresión.

El término "fotoiniciador", como se usa en el presente documento, en particular denota un compuesto que puede activarse mediante un haz de activación transportador de energía (tal como radiación electromagnética), por ejemplo, tras la irradiación con el mismo. Tras la activación por un haz transportador de energía, el fotoiniciador puede convertirse en particular en un radical del mismo. Por tanto, el fotoiniciador puede ser en particular un fotoiniciador generador de radicales.

El fotoiniciador puede ser en particular un fotoiniciador de tipo I o un fotoiniciador de tipo II.

El fotoiniciador puede ser en particular un fotoiniciador activo al ultravioleta y/o un fotoiniciador activo a la luz visible. En otras palabras, el fotoiniciador puede ser en particular un compuesto que puede activarse por radiación electromagnética en la región de longitudes de onda ultravioleta (tal como el intervalo de longitudes de onda de 10 a 380 nm, en particular de 200 a 380 nm) y/o por radiación electromagnética en la región de longitudes de onda de la luz visible (tal como el intervalo de longitudes de onda de 380 a 780 nm)

La expresión "iniciador térmico", como se usa en el presente documento, en particular denota un compuesto que puede activarse mediante energía térmica, por ejemplo, tras dirigir la energía térmica al compuesto, tal como mediante calentamiento y/o mediante irradiación con radiación electromagnética en la región de longitudes de onda infrarroja (tal como el intervalo de longitudes de onda de 780 nm a 1 mm) y/o en la región de longitudes de onda de microondas (tal como el intervalo de longitudes de onda de 1 mm a 300 mm). Tras la activación mediante energía térmica, el iniciador térmico puede convertirse en particular en un radical del mismo. Por tanto, el iniciador térmico puede ser en particular un iniciador térmico generador de radicales.

El fotoiniciador y/o el iniciador térmico no se limitan en particular, siempre que puedan activarse por radiación electromagnética y/o energía térmica para iniciar de este modo la reacción de tiol-ino entre el componente de ino y el componente de tiol en la composición de resina.

En una realización, el iniciador puede ser al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto de quinona, alcanforquinona, un compuesto de azida, un azo compuesto, en particular azobisisobutironitrilo (AIBN), un compuesto de peróxido, en particular peróxido de benzoílo, un compuesto de disulfuro, un compuesto de bis-imidazol, un halogenuro de alquilo, un tiocianato de alquilo, un compuesto de fosfinóxido, una tioxantona sustituida o sin sustituir, una benzofenona sustituida o sin sustituir o mezclas de los mismos. El término "sustituido" puede corresponder en particular a eso, como se ha definido anteriormente, siempre que el sustituyente no reduzca sustancialmente la reactividad del iniciador. Como es bien sabido por un experto en la materia, estos compuestos pueden formar radicales y/o restos que tengan electrones de valencia no compartidos o al menos un par de electrones no compartidos tras la activación mediante una fuente de energía, tal como la irradiación con un haz de activación transportador de energía y/o energía térmica.

Un ejemplo particularmente adecuado de un iniciador, en particular de un fotoiniciador, representa una mezcla de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona y óxido de difenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfano, en particular una mezcla al 50 % en peso/50 % en peso de los mismos. Además, la alcanforquinona puede ser particularmente ventajosa en vista de su alta biocompatibilidad.

Se proporcionan ejemplos adicionales apropiados de iniciadores, tanto fotoiniciadores como iniciadores térmicos, en las páginas 17 a 20 del documento WO 2013/052328 A1, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

El contenido del al menos un iniciador puede ser en particular del 0,1 al 20 % en peso, tal como del 0,2 al 15 % en peso, en particular del 0,5 al 12,5 % en peso, en particular del 1 al 10 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso, con respecto al peso total de la composición de resina.

En una realización, la composición de resina puede comprender adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en un pigmento, una carga inorgánica, una carga orgánica y un estabilizador. Por la presencia de un aditivo, tal como un pigmento, una carga inorgánica y/o una carga orgánica, los productos obtenidos por la reacción de tiol-ino, por ejemplo, los productos de un método de impresión que utiliza la composición de resina

pueden proporcionarse con propiedades ventajosas específicas a medida, según se desee. La presencia de un estabilizador en la composición de resina puede ser útil para prevenir un inicio prematuro de la reacción de tiol-ino entre el componente de ino y el componente de tiol. Por tanto, la presencia de al menos un estabilizador puede mejorar las propiedades de almacenamiento de la composición de resina.

5 El pigmento puede ser un pigmento orgánico o inorgánico. El pigmento no se limita en particular y puede usarse cualquier pigmento utilizado habitualmente para impresión, por ejemplo, siempre que no perjudique sustancialmente la reacción de tiol-ino entre el componente de ino y el componente de tiol en la composición de resina.

10 Se desvelan ejemplos adecuados de pigmentos, por ejemplo, en los párrafos [0128] a [0138] del documento WO 2008/074548, columna 14, línea 39 a la columna 15, línea 46 del documento US 6.045.607, páginas 12 a 16 del documento WO 2005/049744 que proporcionan además referencias adicionales, cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento por referencia. El pigmento puede tratarse en la superficie para mejorar su dispersabilidad en la composición de resina.

15 La carga inorgánica no se limita en particular, siempre que no perjudique sustancialmente la reacción de tiol-ino entre el componente de ino y el componente de tiol en la composición de resina. En particular, la carga inorgánica puede ser una cualquiera de entre un carbonato de calcio, un fosfato de calcio y/o una hidroxiapatita, que son particularmente adecuados si el producto obtenido después de la reacción de tiol-ino, por ejemplo, mediante un método de impresión, se usa como implante, sustituto de hueso y/o producto dental, tal como una prótesis dental.

20 Se desvelan ejemplos adicionales apropiados de cargas inorgánicas en las páginas 24 a 27 del documento WO 2013/052328 A1, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

25 La carga orgánica no se limita en particular, siempre que no perjudique sustancialmente la reacción de tiol-ino entre el componente de ino y el componente de tiol en la composición de resina. En particular, la carga orgánica puede ser una heparina, un colágeno y/o una gelatina, que son particularmente adecuados si el producto obtenido después de la reacción de tiol-ino, por ejemplo, mediante un método de impresión, se usa como implante, sustituto de hueso y/o producto dental, tal como una prótesis dental. Además, la carga orgánica puede comprender compuestos fisiológicamente activos, tales como proteínas, péptidos, anticuerpos, fármacos y similares.

30 Se desvelan ejemplos adicionales apropiados de cargas orgánicas en las páginas 24 a 27 del documento WO 2013/052328 A1 y el párrafo que une las páginas 7 y 8 del documento WO 2012/103445 A2, cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento por referencia.

35 El estabilizador puede ser en particular un inhibidor de la polimerización y puede ser particularmente útil para prevenir un inicio prematuro y/o una propagación de la reacción de tiol-ino entre el componente de ino y el componente de tiol. El estabilizador puede comprender en particular uno cualquiera o más seleccionados entre el grupo que consiste en un antioxidante fenólico, un compuesto que contiene fósforo, una hidroquinona, tal como hidroquinona monometil éter (HQME), una hidroxilamina y una amina estéricamente impedida. En particular, el estabilizador puede ser una hidroquinona, t-butil catecol, pirogalol o un éter del mismo, butilhidroxitolueno (BHT, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) y/o hidroxianisol butilado (BHA, 2-*terc*-butil-4-hidroxianisol y/o 3-*terc*-butil-4-hidroxianisol).

45 Son estabilizadores comerciales adecuados, por ejemplo, Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM y Sumilizer™ GS disponibles en Sumitomo Chemical Co. Ltd.; Genorad™ 16, Genorad™ 18 y Genorad™ 20 disponibles en Rahn AG; Irgastab™ UV22 disponible en BASF SE; Additol™ S (S100, S110, S120 y S130) disponible en Cytec Surface Specialities.

50 Puesto que la adición excesiva de estos estabilizadores o inhibidores de la polimerización puede disminuir la velocidad de curado, se prefiere que la cantidad capaz de prevenir la polimerización se determine antes de la mezcla. La cantidad de un inhibidor de la polimerización es preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 3 % en peso de la composición de resina total.

55 El contenido del al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en un pigmento, una carga inorgánica, una carga orgánica y un estabilizador, en particular su contenido total, puede ser en particular del 0,1 al 60 % en peso, tal como del 0,2 al 50 % en peso, en particular del 0,5 al 40 % en peso, en particular del 1 al 30 % en peso, en particular del 2 al 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición de resina.

60 La composición de resina puede contener componentes o ingredientes adicionales.

65 Por ejemplo, la composición de resina puede contener monómeros adicionales distintos de los monómeros de ino y tiol descritos anteriormente, por ejemplo, monómeros funcionalizados con vinilo, que en particular pueden copolimerizarse con los monómeros de ino y/o tiol y que de este modo pueden transmitir características específicas adicionales al (co)polímero obtenido polimerizando algunos o todos los componentes de la composición de resina. Se desvelan ejemplos apropiados de monómeros funcionalizados con vinilo, por ejemplo, en los párrafos [0025] a [0037] del documento WO 2013/052328 A1, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

Además, la composición de resina puede contener dispersantes, agentes humectantes y/o agentes secuestrantes (agentes quelantes).

- 5 En particular, la composición de resina puede contener adicionalmente tensioactivos adecuados como dispersantes y/o agentes humectantes, tales como tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos anfólicos.

10 Los ejemplos adecuados de tensioactivos aniónicos incluyen tensioactivos que comprenden grupos carboxilato, sulfato, fosfato y/o sulfonato, por ejemplo, derivados de aminoácidos, sulfatos de éter de alcohol graso, sulfatos de alcohol graso, jabones (tal como jabones de sodio y/o jabones de potasio) etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcohol graso, sulfatos de alquilo, sulfatos de olefina y/o fosfatos de alquilo.

15 Los ejemplos adecuados de tensioactivos catiónicos incluyen compuestos de amonio cuaternario o fosfonio cuaternario, por ejemplo, sales de tetraalquil amonio, compuestos de N,N-dialquil imidazolina, compuestos de dimetil diestearil amonio, compuestos de N-alquil piridina y/o cloruros de amonio.

20 Los ejemplos adecuados de tensioactivos no iónicos incluyen etoxilatos, por ejemplo, productos de adición etoxilados de alcoholes, tales como polioxialquilen polioles, aminas, ácidos grasos, alquilfenoles, etanol amidas, polisiloxanos y/o ésteres de ácidos grasos, alquil o alquilfenil poliglicol éter, tal como alcohol graso poliglicol éter o amidas de ácidos grasos, alquil glucósidos, ésteres de azúcar, ésteres de sorbitano, polisorbatos y/u óxidos de trialquil amina; éster y/o amidas de ácidos poli(met)acrílicos con polialquilenglicoles y/o amino polialquilenglicoles, todos los cuales pueden estar terminados por grupos alquilo en un lado.

25 Los ejemplos adecuados de tensioactivos anfólicos incluyen electrolitos anfóteros, también denominados anfólitos, tales como ácidos aminocarboxílicos y/o betaínas.

Los ejemplos comerciales adecuados incluyen Tego Wet y/o Glide de Evonik Industries; Byk 016, 348, UV3500, 9151 de Altana AG; Edaplan 710, 711, 910, 915 de Münzing Chemie GmbH.

30 Se desvelan adicionalmente ejemplos apropiados de componentes o ingredientes adicionales, en particular de dispersantes y tensioactivos, en las páginas 34 a 37 del documento WO 2013/087427 A1, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

35 La composición de resina puede ser sólida, semisólida (pastosa) o líquida. Puesto que el monómero de iño y/o el monómero de tiol son normalmente líquidos, la composición de resina puede ser en particular una solución, una emulsión o una dispersión (en particular una dispersión sólido-líquido, tal como una suspensión). En particular, la composición de resina no forma un hidrogel ni ninguna otra forma similar a un gel. En particular, la composición de resina no es un hidrogel antes de la reacción de tiol-iño (antes de la polimerización/curado) ni después de la reacción de tiol-iño (después de la polimerización/curado). Más bien, después de la reacción de tiol-iño (después de la polimerización/curado) se forma un polímero, en particular un polímero sólido o semisólido (pastoso).

45 La composición de resina puede estar en particular sustancialmente libre de disolventes, tal como sustancialmente libre de agua. La expresión "sustancialmente libre de disolventes", como se usa en el presente documento, puede denotar en particular que la composición de resina comprende no más del 15 % en peso de un disolvente, en particular no más del 10 % en peso, en particular no más del 5 % en peso, en particular no más del 2 % en peso, en particular no más del 1 % en peso.

50 En consecuencia, la composición de resina en particular puede no contener sustancialmente ningún disolvente, tal como un disolvente polar o un disolvente apolar, por ejemplo, agua, un disolvente alcohólico (tal como metanol, etanol, glicol, 1-propanol, 2-propanol (IPA), propilenglicol, 1-butanol, 2-butanol, alcohol isobutílico, butilenglicol y similares), un disolvente de éter (tal como dimetil éter, dietil éter, terc-butil metil éter, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano (THF) y similares), un disolvente de éster (tal como acetato de etilo y similares), un disolvente de carbonato (tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y similares), un disolvente de alcano halogenado (tal como diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, 1,2-dicloroetano y similares), un disolvente de nitrilo (tal como acetonitrilo y similares), un disolvente de aldehído o cetona (tal como acetona y similares), un disolvente de amida (tal como dimetilformamida (DMF) y similares), un disolvente de sulfóxido (tal como dimetilsulfóxido (DMSO) y similares), un disolvente de ácido (tal como ácido fórmico, ácido acético y similares), un disolvente hidrocarbonado (tal como pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano y similares) o un disolvente aromático (tal como benceno, tolueno y similares).

65 En una realización, el al menos un compuesto C1 y el al menos un compuesto C2 pueden formar un (único) compuesto. En otras palabras, la composición de resina puede comprender (o consistir en) al menos un compuesto C3 que tiene

- (i) al menos un grupo funcional alquino terminal,

- (ii) al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter, y
- (iii) al menos dos grupos funcionales tiol.

- 5 El al menos un grupo funcional alquino terminal, el al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter, y/o los al menos dos grupos funcionales tiol del compuesto C3 pueden ser en particular aquellos ilustrados anteriormente. Además, la composición de resina que comprende al menos un compuesto C3 puede comprender adicionalmente ingredientes o componentes adicionales, como se ha descrito en detalle anteriormente, en particular el al menos un iniciador seleccionado entre el grupo que consiste en un fotoiniciador y un iniciador térmico, el fotoácido, la fotobase, el al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en un pigmento, una carga inorgánica, una carga orgánica y un estabilizador, los monómeros adicionales distintos de los monómeros de ino y tiol, tensioactivos, dispersantes, agentes humectantes y/o agentes secuestrantes.
- 10
- 15 Comprendiendo al menos un compuesto C3, la composición de resina puede mostrar propiedades particularmente ventajosas, tales como una alta velocidad de reacción (polimerización) (alta velocidad de curado), un contenido particularmente con de monómeros residuales, una contracción particularmente baja del polímero resultante, excelentes propiedades mecánicas (tales como módulo elástico) del polímero resultante y similares.
- 20 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de resina de acuerdo con la presente invención como o en una tinta, que puede ser adecuada, por ejemplo, en un método de impresión, como se describe con más detalle a continuación. En particular, la composición de resina puede usarse como una tinta (una tinta de impresión), es decir, la propia composición de resina puede usarse directamente como una tinta. Como alternativa, la composición de resina puede usarse en una tinta (una tinta de impresión), es decir, como componente
- 25 o ingrediente de una tinta junto con uno o más componentes o ingredientes adicionales, normalmente utilizados en una tinta.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un kit que comprende:

- 30 al menos un compuesto C1 que tiene
- (i) al menos un grupo funcional alquino terminal, y
  - (ii) al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter; y
- 35 al menos un compuesto C2 que tiene al menos dos grupos funcionales tiol.

El al menos un compuesto C1, así como el al menos un compuesto C2, pueden ser en particular los definidos anteriormente en detalle con respecto a la composición de resina de acuerdo con la presente invención.

- 40 Los componentes C1 y C2 pueden proporcionarse en particular de una manera separada espacialmente en el kit, en particular el kit de piezas. En particular, los componentes C1 y C2 pueden proporcionarse en compartimentos separados del kit. Esto podría ser ventajoso si el al menos un componente C1 y/o al menos un componente C2 son reactivos de manera que tiendan a reaccionar (prematuramente) con el otro componente/entre sí, incluso cuando se almacenan en la oscuridad (tal como cuando se envasan por medio de un material ligero no transparente) y/o a baja temperatura (tal como a una temperatura de no más de 10 °C, en particular no más de 5 °C, tal como no más de 0 °C).
- 45

- 50 Ingredientes o componentes adicionales, como se ha descrito anteriormente en detalle anteriormente con respecto a la composición de resina de acuerdo con la presente invención, en particular el al menos un iniciador seleccionado entre el grupo que consiste en un fotoiniciador y un iniciador térmico, el fotoácido, la fotobase, el al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en un pigmento, una carga inorgánica, una carga orgánica y un estabilizador, los monómeros adicionales distintos de los monómeros de ino y tiol, tensioactivos, dispersantes, agentes humectantes y/o agentes secuestrantes, pueden estar contenidos independientemente entre sí en uno
- 55 cualquiera de entre el compartimento del compuesto C1 y/o el compartimento del compuesto C2, así como en cualquier compartimento adicional del kit.

En particular, el kit puede ser un sistema de dos, tres, cuatro o múltiples componentes, tal como un sistema 2K, un sistema 3K, un sistema 4K y similares.

- 60 Antes de su uso, por ejemplo, en un método de impresión, los componentes contenidos en compartimentos separados del kit se mezclan. La mezcla puede realizarse manualmente o (semi) automáticamente mediante un dispositivo o dosificador apropiado. Los componentes contenidos en compartimentos separados del kit pueden mezclarse en particular no más de 48 horas, no más de 24 horas, no más de 12 horas, no más de 6 horas, no más de 4 horas, no más de 3 horas, no más de 2 horas, no más de 90 minutos, no más de 60 minutos, no más de 45 minutos, no más de 30 minutos, no más de 25 minutos, no más de 20 minutos, no más de 15 minutos, no más de 10
- 65

minutos, no más de 7,5 minutos, no más de 5 minutos, no más de 4 minutos, no más de 3 minutos, no más de 2 minutos, no más de 90 segundos, no más de 60 segundos, no más de 45 segundos, no más de 30 segundos, no más de 25 segundos, no más de 20 segundos, no más de 15 segundos, no más de 10 segundos, no más de 7,5 segundos, no más de 5 segundos, no más de 4 segundos, no más de 3 segundos, no más de 2 segundos, no más de 1 segundo, antes de su uso, por ejemplo, en un método de impresión.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al uso del kit de acuerdo con la presente invención para preparar una composición de resina, en particular la composición de resina de acuerdo con la presente invención, adecuada para su uso como o en una tinta, que puede ser por ejemplo adecuada en un método de impresión, como se describe con más detalle a continuación. Para preparar la composición de resina, pueden mezclarse los componentes contenidos en compartimentos separados del kit. La mezcla puede realizarse manualmente o (semi) automáticamente mediante un dispositivo o dosificador apropiado.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un método de impresión que comprende las etapas de

proporcionar la composición de resina de acuerdo con la presente invención, en la que la composición de resina comprende adicionalmente al menos un iniciador; y  
dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina de manera de provocar la polimerización de la al menos una parte de la composición de resina y de manera de obtener un polímero.

En una realización, el método de impresión puede ser un método de impresión bidimensional y la composición de resina puede proporcionarse sobre un sustrato.

La expresión "método de impresión bidimensional", como se usa en el presente documento, en particular denota que el producto del método de impresión se extiende en dos direcciones (por ejemplo, longitud y ancho), pero no en una tercera dirección (por ejemplo, altura). Por tanto, el producto de un método de impresión bidimensional puede ser sustancialmente plano o en forma de lámina.

El método de impresión bidimensional puede ser en particular un método de impresión por chorro de tinta o un método de impresión láser.

El sustrato puede ser flexible, pero también puede poseer una determinada rigidez o puede ser rígido, según se desee. El material del sustrato no se limita en particular y un experto en la materia conoce diversos materiales adecuados. En particular, el sustrato puede ser papel o cualquier otro material a base de celulosa adecuado para la impresión. Los materiales de sustrato apropiados adicionales incluyen poliéster, polisulfonas, poliarilatos, poliácilatos, olefinas policíclicas, poliimidadas, vidrio o combinaciones o compuestos de los mismos. Simplemente a modo de ejemplo, los materiales de sustrato adicionales incluyen poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), policarbonato (PC); polisulfonas, tales como polietersulfona (PES); poliarilatos (PAR); olefinas policíclicas (PCO); poliimidadas (PI); poliolefinas, tales como polietileno (PE), polipropileno (PP); polímeros de vinilo, tales como poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), metacrilato de polimetilo (PMMA); poliamidas; poliéteres; policetonas, tales como polietercetonas aromáticas (por ejemplo, PEEK); polisulfuros (por ejemplo, PPS); fluoropolímeros, tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (tal como PTFE), etileno propileno fluorado (FEP); polímeros de cristal líquido; poliepóxidos; poliuretanos; polisiloxanos (por ejemplo, PDMS); biopolímeros o combinaciones, copolímeros, compuestos y/o mezclas de los mismos, en particular compuestos o laminados de los mismos con papel o cualquier otro material a base de celulosa adecuado para la impresión.

En una realización, el método de impresión puede ser un método de impresión tridimensional.

La expresión "método de impresión tridimensional", como se usa en el presente documento, denota en particular que el producto del método de impresión se extiende en tres direcciones (por ejemplo, longitud, ancho y altura). Por tanto, el producto de un método de impresión tridimensional puede ser en particular un objeto tridimensional.

El método de impresión tridimensional puede ser en particular cualquiera seleccionado entre el grupo que consiste en estereolitografía (SLA, por sus siglas en inglés), polimerización por absorción de dos fotones (TPA, por sus siglas en inglés), procesamiento de luz digital (DLP, por sus siglas en inglés), curado en tierra sólida (SGC, por sus siglas en inglés) y modelado de chorro múltiple (MJM, por sus siglas en inglés). En vista de su alta resolución, puede preferirse la estereolitografía (SLA, por sus siglas en inglés).

En la etapa de proporcionar la composición de resina, la composición de resina comprende adicionalmente un iniciador, en particular un fotoiniciador y/o un iniciador térmico. El iniciador puede ser en particular aquel definido anteriormente en detalle con respecto a la composición de resina de acuerdo con la presente invención.

En la etapa de dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina (etapa de curado), puede provocarse una reacción de tiol-ino en la al menos una parte de la composición de resina, a la que se ha dirigido la fuente de energía, con el resultado de que el componente de ino y los componentes de tiol experimentan una reacción de reticulación (polimerización) en esa parte y, en consecuencia, se forma un polímero en esa parte de

la composición de resina, a la que se ha dirigido la fuente de energía.

En particular, la fuente de energía puede dirigirse a la al menos una parte de la composición de resina de una manera controlada, en particular controlada por un sistema informático, de manera de formar un patrón o una estructura deseados del polímero resultante.

La expresión "al menos una parte de la composición de resina" puede significar en particular que el 100 % de la composición de resina no está expuesta a la fuente de energía. En particular, la expresión "al menos una parte de la composición de resina" puede significar que al menos el 5 %, en particular al menos el 10 %, en particular al menos el 15 %, en particular al menos el 20 %, en particular al menos el 25 %, en particular al menos el 30 %, en particular al menos el 35 %, en particular al menos el 40 %, en particular al menos el 45 %, en particular al menos el 50 %, en particular al menos el 55 %, en particular al menos el 60 %, en particular al menos el 65 %, en particular al menos el 70 %, en particular al menos el 75 %, en particular al menos el 80 % de la composición de resina está expuesta a la fuente de energía y puede significar que en particular no más del 95 %, en particular no más del 90 %, en particular no más del 85 %, en particular no más del 80 %, en particular no más del 75 %, en particular no más del 70 %, en particular no más del 65 %, en particular no más del 60 %, en particular no más del 55 %, en particular no más del 50 %, en particular no más del 45 %, en particular no más del 40 %, en particular no más del 35 %, en particular no más del 30 %, en particular no más del 25 %, en particular no más del 20 % de la composición de resina se expone a la fuente de energía.

Puede ser ventajoso realizar la etapa de dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina en una atmósfera de gas inerte (tal como en una atmósfera de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o un gas noble, en particular Ar), aunque también es posible realizar esta etapa en atmósfera de gas ambiente, tal como aire, o incluso en oxígeno (sustancialmente) puro en vista de la intensidad de la reacción de tiol-ino contra el oxígeno.

La duración de la etapa de dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina no se limita en particular y puede seleccionarse adecuadamente por un experto en la materia, dependiendo en particular del tipo del método de impresión y los componentes. de la composición de resina (en particular su reactividad). Por ejemplo, los tiempos adecuados (duraciones) para dirigir una fuente de energía pueden ser de 1 ms a 1 h, en particular de 1 s a 1 min.

La intensidad de dirigir una fuente de energía no se limita en particular y puede seleccionarse apropiadamente por un experto en la materia, dependiendo en particular del tipo de método de impresión, los componentes de la composición de resina y la duración de la etapa. Por ejemplo, la intensidad puede ser de 0,01 a 20 W/cm<sup>2</sup>, en particular de 0,1 a 5 W/cm<sup>2</sup>.

En una realización, la etapa de dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina puede comprender o puede ir seguida de una etapa de post-curado, en la que el polímero formado inicialmente recibe energía adicionalmente o nuevamente (de una fuente de energía). Por ejemplo, en el caso de la estereolitografía, el polímero formado (inicialmente) puede irradiarse adicionalmente o nuevamente con radiación ultravioleta en una etapa de post-curado.

En una realización, el al menos un iniciador puede comprender al menos un fotoiniciador y la etapa de dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina puede comprender irradiar la al menos una parte de la composición de resina con un haz de activación transportador de energía.

El haz de activación transportador de energía puede comprender en particular radiación electromagnética (en particular radiación actínica).

En particular, el haz de activación transportador de energía puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en radiación ultravioleta (tal como que tenga una longitud de onda de 10 a 380 nm, en particular de 200 a 380 nm, en particular de 250 a 380 nm), radiación de luz visible (tal como que tenga una longitud de onda de 380 a 780 nm), radiación infrarroja (tal como que tenga una longitud de onda de 780 nm a 1 mm, en particular radiación infrarroja cercana que tenga una longitud de onda de 780 nm a 1,4 μm), radiación de microondas (tal como que tenga una longitud de onda de 1 a 300 mm), radiación gamma (tal como que tenga una longitud de onda de 0,1 a 5 pm), haz de rayos X (tal como que tenga una longitud de onda de 1 pm a 10 nm) o haz de electrones (tal como radiación beta).

En una realización, el al menos un iniciador puede comprender al menos un iniciador térmico y la etapa de dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina comprende dirigir energía térmica a la al menos una parte de la composición de resina.

La energía térmica puede dirigirse a la al menos una parte de la composición de resina calentando específicamente esa parte de la composición de resina, tal como por calentamiento por contacto. La energía térmica también puede dirigirse a la al menos una parte de la composición de resina irradiando la al menos una parte de la composición de resina con un haz de activación transportador de energía que provoca un aumento (local) de la temperatura sobre

y/o en la parte irradiada de la composición de resina, tal como radiación infrarroja y/o radiación de microondas.

En particular, el método de impresión puede ser un método de impresión sin disolventes. En particular, preferentemente no se usan aquellos disolventes descritos anteriormente en detalle con respecto a la composición de resina de acuerdo con la presente invención en el método de impresión.

En un sexto aspecto, la presente invención se refiere a un polímero obtenible mediante el método de impresión de acuerdo con la presente invención. El polímero no solo puede definirse por los componentes de la composición de resina, sino que también puede definirse por el patrón específico y/o la estructura (tridimensional) que ha obtenido mediante el método de impresión. La estructura química del polímero puede depender en particular de los componentes de la composición de resina, pero también de las condiciones específicas del método de impresión que pueden influir en el grado de reticulación dentro del polímero, mientras que la estructura geométrica del polímero puede depender en particular de las condiciones específicas del método de impresión, tal como el patrón específico y/o la estructura (tridimensional) transmitidos al polímero mediante el método de impresión, pero también de los componentes de la composición de resina, en particular con respecto a la flexibilidad/rigidez del polímero

En un séptimo aspecto, la presente invención se refiere a un artículo que comprende o se forma a partir del polímero de acuerdo con la presente invención. El artículo puede consistir en el polímero con o sin modificaciones adicionales, tales como remodelación, o el artículo puede comprender el polímero además de componentes o ingredientes adicionales, según se desee de acuerdo con fines específicos. El artículo también puede formarse a partir del polímero.

En una realización, el artículo puede ser un dispositivo médico o un dispositivo biomédico. El dispositivo médico y/o biomédico puede seleccionarse en particular entre el grupo que consiste en un implante, un sustituto de hueso, un sustituto de tejido y un producto dental.

Puesto que un dispositivo médico y/o biomédico se expone normalmente a un cuerpo humano o animal tras el uso, el artículo debe ser preferentemente biocompatible. En particular, el artículo no debe alterar/transmitir sustancialmente las funciones o propiedades fisiológicas de esa parte de un cuerpo humano o animal que ha de estar en contacto con el artículo. Además, el artículo no debe liberar ningún compuesto dañino o ningún otro compuesto perjudicial para la parte del cuerpo humano o animal que esté en contacto con el artículo. Puesto que el polímero y, en consecuencia, también el artículo, se obtienen como resultado de una reacción de tiol-ino, el polímero tiene un contenido de monómero residual muy bajo, una estabilidad química alta y una contracción baja para que el polímero y el artículo no solo sean altamente biocompatibles, sino que también sean particularmente adecuados como dispositivo médico y/o biomédico.

En una realización, el artículo (así como el polímero) puede ser sustancialmente biodegradable.

El término "sustancialmente" como se usa en el presente documento denota en particular al menos el 50 %, en particular al menos el 60 %, en particular al menos el 70 %, en particular al menos el 75 %, en particular al menos el 80 %, en particular al menos el 85 %, en particular al menos el 90 %, en particular al menos el 92,5 %, en particular al menos el 95 %, en particular al menos el 96 %, en particular al menos el 97 %, en particular al menos el 98 %, en particular al menos el 99 %, en particular hasta el 100 %, a menos que se indique específicamente lo contrario.

Como se ha explicado anteriormente, un grupo funcional carbamato y, en particular, un grupo funcional carbonato puede hidrolizarse con relativa facilidad (por ejemplo, enzimáticamente) en un entorno fisiológico y, en consecuencia, un producto (tal como el polímero y/o el artículo) obtenido a partir de una composición de resina en el que el al menos un componente C1 comprende un grupo funcional carbamato y/o un grupo funcional carbonato es sustancialmente biodegradable y, por tanto, es particularmente adecuado como implante, sustituto de hueso y/o sustituto de tejido, que con frecuencia tienen por objeto degradarse gradualmente y sustituirse por material natural, fisiológico. Por tanto, un artículo (o polímero) sustancialmente biodegradable puede derivar en particular de una composición de resina que comprende al menos un compuesto C1 que comprende un grupo funcional carbamato y/o un grupo funcional carbonato. Además, un artículo (o polímero) sustancialmente biodegradable puede ser particularmente adecuado como implante, sustituto de hueso y/o sustituto de tejido.

En una realización alternativa, el artículo (así como el polímero) puede ser sustancialmente no biodegradable.

Como se ha explicado anteriormente, un grupo funcional éter es difícilmente hidrolizable en un entorno fisiológico y, en consecuencia, un producto (tal como el polímero y/o el artículo) obtenido a partir de una composición de resina en la que el al menos un componente C1 comprende un grupo funcional éter es sustancialmente no biodegradable y, por tanto, es especialmente adecuado como producto dental, tal como una prótesis dental. Por tanto, un artículo (o polímero) sustancialmente no biodegradable puede derivar en particular de una composición de resina que comprende al menos un compuesto C1 que comprende un grupo funcional éter. Además, un artículo (o polímero) sustancialmente no biodegradable puede ser particularmente adecuado como producto dental, tal como una prótesis dental.

También podría ser ventajoso que el producto (tal como el polímero y/o el artículo) sea al menos parcialmente biodegradable y al menos parcialmente no biodegradable, por ejemplo, si se desea un determinado soporte mecánico persistente o que una parte del producto se biodegrade relativamente rápido, mientras que una parte del producto se biodegrade relativamente lentamente, lo que podría ser especialmente ventajoso cuando se usa el producto como implante, sustituto de hueso y/o sustituto de tejido. Dichos productos pueden derivar en particular de una composición de resina que comprenda combinaciones de grupos funcionales éter, carbamato y/o carbonato, en particular combinaciones de grupos funcionales éter y carbamato, combinaciones de grupos funcionales éter y carbonato, combinaciones de grupos funcionales carbamato y carbonato, y combinaciones de grupos funcionales éter, carbamato y carbonato.

En un octavo aspecto, la presente invención se refiere al uso del polímero o del artículo de acuerdo con la presente invención en una aplicación médica o biomédica.

En particular, la aplicación médica comprende una cualquiera seleccionada entre el grupo que consiste en un implante, una sustitución o reemplazo de hueso, una sustitución o reemplazo de tejido y una aplicación dental.

La presente invención se describe adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que tienen el único fin de ilustrar realizaciones específicas y no se consideran limitantes del alcance de la invención de ninguna manera.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

La velocidad de reacción máxima de diversos monómeros se evaluó por medio de foto calorimetría diferencial de barrido (Foto-CDB). Se proporcionaron 8 mg de las mezclas de ensayo respectivas que consistían en monómero de ino (como se muestra en la siguiente tabla 1) y monómero de tiol (tri(3-mercaptopropionato) de trimetilpropano, TMPMP), así como el 5 % en peso de una mezcla de fotoiniciador (2-hidroxi-2-metil-1-fenil propanona/óxido de difenil 2,4,6-trimetilbenzoil fosfano, 50 % en peso/50 % en peso). Como mezclas de ensayo comparativas, se proporcionaron acrilato y metacrilato sin monómero de tiol, pero junto con el 5 % en peso de la misma mezcla de fotoiniciador. Las mezclas de ensayo se colocaron en un crisol de aluminio y se irradiaron con una lámpara de Omnicure® a una intensidad de 1 W/cm<sup>2</sup> a 50 °C en una atmósfera de gas nitrógeno para curar de este modo las mezclas de ensayo.

La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación de la velocidad de reacción máxima de los monómeros sometidos a ensayo. Los tiempos ( $t_{m\acute{a}x}$ ) para alcanzar la entalpía de reacción máxima indican la reactividad de los sistemas fotorreactivos. La Figura 1 es una ilustración gráfica de los resultados de ensayo ( $t_{m\acute{a}x}$ ) que muestra adicionalmente las fórmulas químicas estructurales de los monómeros de alquino sometidos a ensayo y los monómeros de (met)acrilato comparativos.

[Tabla 1]

Monómero sometido a ensayo	$t_{m\acute{a}x}$ [s]
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BMA) *	6,72
Diacrilato de 1,4-butanodiol (BA) *	1,80
1,4-Butanodiol dipropargil éter (BProp) **	5,12
Carbonato de 1,4-butanodiol dipropargilo (BPC) **	3,00
1,4-Trietilenglicol dibut-1-inil éter (TEGBut)	2,46
1,4-Butanodiol dibut-1-inil éter (BBut)	2,22
Carbonato de 1,4-butanodiol dibut-1-inilo (BBC)	2,46
Carbonato de trimetilolpropano tripropargilo (TMPPC) **	1,92
* Compuestos comparativos	
** no dentro del alcance de la reivindicación 1	

Como resultado, las velocidades de reacción de los monómeros sometidos a ensayo de acuerdo con la presente invención fueron ligeramente inferiores a la velocidad de reacción de un acrilato comparable, pero significativamente superiores a la velocidad de reacción de un metacrilato comparable.

### Ejemplo 2

La cinética de reacción de los monómeros enumerados en la Tabla 1 se evaluó adicionalmente por medio de espectroscopía FTIR en tiempo real. Se colocaron 2 µl del líquido que se iba a someter a ensayo (monómero de alquino, TMPMP y fotoiniciador al 5 % en peso; acrilato o metacrilato, respectivamente, y fotoiniciador al 5 % en peso) entre dos discos de CaF<sub>2</sub> y se ubicaron en la trayectoria óptica. Las muestras se irradiaron por medio de Omnicure® S1000 (al 40 % de su potencia máxima) desde una distancia de 9 cm. Se registraron dos mediciones por

segundo. La duración total de la medición fue de 120 segundos.

Las Figuras 2 y 3 son ilustraciones gráficas tridimensionales de la disminución temporal del pico de alquino (a 3280 cm<sup>-1</sup>) (Figura 2) y del pico de tiol (a 2565 cm<sup>-1</sup>) (Figura 3) de TMPMP en una reacción de tiol-ino con trietilenglicol dibut-1-inil éter. Como es evidente a partir de estas ilustraciones, se consigue una conversión sustancialmente completa para ambas especies.

La Figura 4 es una ilustración gráfica tridimensional de la disminución temporal de la banda de alqueno (a 1640 cm<sup>-1</sup>) de diacrilato de 1,4-butanodiol. Como es evidente a partir de la presente ilustración, solo puede conseguirse una conversión incompleta.

Para ilustrar la cinética de conversión con más detalle, las áreas de pico de la banda de alquino (a 3280 cm<sup>-1</sup>) y de la banda de alqueno (a 1640 cm<sup>-1</sup>) de los (met)acrilatos se integraron por medio del software OPUS de Bruker Corporation. Los valores normalizados obtenidos de este modo se muestran en las Figuras 5 y 6.

Además, el contenido de alquino y alqueno, respectivamente, se determinó después de un tiempo de reacción de 2 min, que corresponde al contenido de monómeros residuales en %. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2.

[Tabla 2]

Monómero	Contenido de monómero residual [%]
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol *	26
Diacrilato de 1,4-butanodiol *	21
1,4-Butanodiol dipropargil éter **	2
Carbonato de 1,4-butanodiol dipropargilo **	2
1,4-Butanodiol dibut-1-inil éter	<1
1,4-Trietilenglicol dibut-1-inil éter	<1
* Compuestos comparativos	
** no dentro del alcance de la reivindicación 1	

Como es evidente a partir de los resultados que se muestran en las Figuras 5 y 6, se observó una conversión completa sustancial de los alquinos después de la reacción de tiol-ino, lo que es particularmente ventajoso porque da como resultado un contenido bajo de monómero residual del 2 % o menos, como se muestra en la Tabla 2. Por el contrario, en el caso del diacrilato de 1,4-butanodiol se observó un contenido de monómero residual del 21 % incluso después de 2 minutos de irradiación y en el caso del dimetacrilato de 1,4-butanodiol se observó un contenido de monómero residual incluso del 26 %. De este modo, se ha demostrado que el mecanismo de crecimiento en etapas de la reacción de tiol-ino que tiene un punto de gelificación retardado es muy ventajoso sobre el mecanismo de crecimiento en cadena de los (met)acrilatos. Debido al contenido de monómero residual sustancialmente inferior de los polímeros obtenidos mediante la reacción de tiol-ino, es probable que se produzca una menor migración de monómeros cuando se use como un dispositivo médico o biomédico, lo que hace que estos polímeros sean particularmente adecuados para su uso en un dispositivo médico o biomédico.

### Ejemplo 3 (Biocompatibilidad)

La citotoxicidad de diversos monómeros se determinó por un laboratorio certificado por medio de células de fibroblastos de ratones L929. Como control positivo (tóxico), se añadió Triton X 100 a las células L929 con una concentración final del 1 % (v/v). Como control negativo (no tóxico), se usó un medio de cultivo celular.

Una vez completada la incubación, se determinó el contenido de proteína residual de las células. Una reducción del contenido de proteína de las células L929 en más del 30 %, en relación con el control negativo, se evaluó como citotóxica (que corresponde al límite de concentración toxicológica). A partir de esto, puede calcularse la concentración eficaz media máxima (CE<sub>50</sub>), a la que se daña el 50 % de las células.

Los resultados obtenidos a partir de diversos monómeros se muestran en la Figura 7 (A) a (E).

La Tabla 3 muestra los límites de concentración determinados, así como los valores de CE<sub>50</sub> de los monómeros sometidos a ensayo.

[Tabla 3]

Monómero	Límite de concentración [mM]	CE <sub>50</sub> [mM]
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol *	< 0,16	-
Diacrilato de 1,4-butanodiol *	< 0,16	-

(continuación)

Monómero	Límite de concentración [mM]	CE <sub>50</sub> [mM]
1,4-Butanodiol dipropargil éter **	> 1,6	3,0
1,4-Butanodiol dibut-1-inil éter	> 1,1	2,0
Carbonato de 1,4-butanodiol dipropargilo **	> 0,3	0,55
* Compuestos comparativos		
** no dentro del alcance de la reivindicación 1		

Como es evidente a partir de los resultados de la evaluación citotóxica, todos los monómeros de alquino sometidos a ensayo muestran una citotoxicidad significativamente inferior a la de sus análogos de (met)acrilato respectivos. El diacrilato de 1,4-butanodiol, así como el dimetacrilato de 1,4-butanodiol han demostrado ser particularmente citotóxicos. No pudo calcularse un valor de CE<sub>50</sub> de estos compuestos porque la concentración tóxica estaba por debajo del límite de detección del método de medición. Entre los monómeros de alquino sometidos a ensayo, en particular el 1,4-butanodiol dipropargil éter, así como el 1,4-butanodiol dibut-1-inil éter revelaron una citotoxicidad excelentemente baja.

## Ejemplo 4 (Medición de la viscosidad)

Para medir la viscosidad, se usó un viscosímetro MC 200 de cono y placa de Anton Paar GmbH (unidad de cono MK 22/50 mm, 1 °). En primer lugar, se varió la velocidad de cizalla con una pendiente escalonada y posteriormente se determinó la viscosidad a una velocidad de cizalla constante (300 s<sup>-1</sup>) cada 30 segundos. La medición se realizó a 25 °C.

Los resultados de las mediciones de viscosidad se muestran en la Tabla 4

[Tabla 4]

Monómero	Viscosidad a 25 °C [mPa*s]
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol *	4,6
Diacrilato de 1,4-butanodiol *	4,3
1,4-Butanodiol dipropargil éter **	4,7
Carbonato de 1,4-butanodiol dipropargilo **	44,2
1,4-Butanodiol dibut-1-inil éter	6,1
1,4-Trietilenglicol dibut-1-inil éter	17,2
* Compuestos comparativos	
** no dentro del alcance de la reivindicación 1	

Los valores de viscosidad determinados a partir de 1,4-butanodiol dipropargil éter, así como a partir de 1,4-butanodiol dibut-1-inil éter, muestran valores relativamente bajos, comparables a los de los (met)acrilatos. El carbonato de 1,4-butanodiol dipropargilo reveló una viscosidad significativamente mayor.

## REIVINDICACIONES

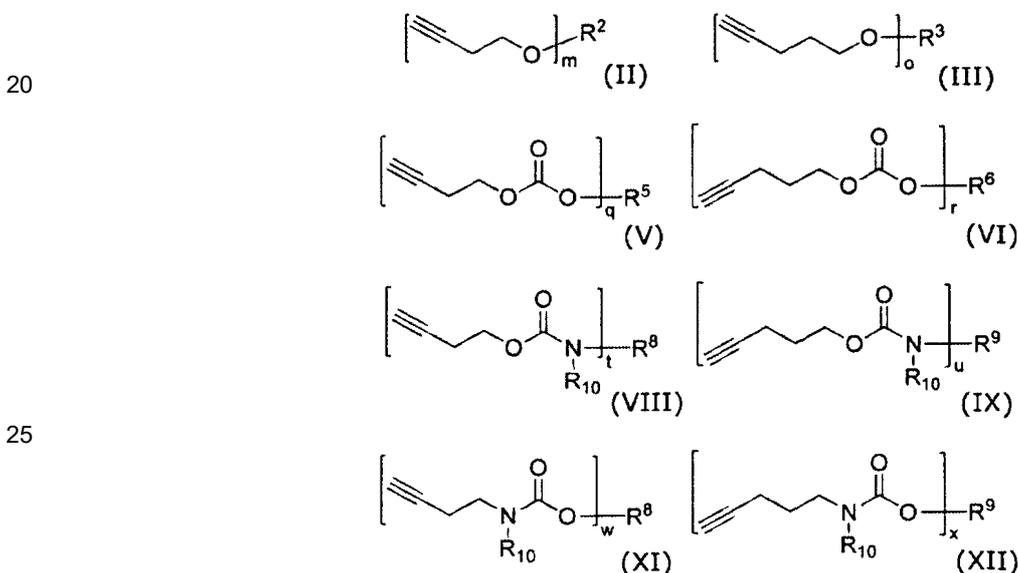
1. Una composición de resina que comprende:

5 al menos un compuesto C1 que tiene

- (i) al menos un grupo funcional alquino terminal, y  
 (ii) al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter; y

10 al menos un compuesto C2 que tiene al menos dos grupos funcionales tiol, en la que el al menos un compuesto C1 comprende un compuesto que tiene un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato de butinilo, un carbamato de butinilo, un butinil éter, un carbonato de pentinilo, un carbamato de pentinilo y un pentinil éter.

15 2. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto C1 se representa mediante una cualquiera de las siguientes fórmulas generales (II), (III), (V), (VI), (VIII), (IX), (XI) y (XII):

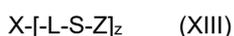


en las que

30 m, o, q, r, t, u, w y x representan un número entero de 1 a 1000;  
 $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^8$  y  $\text{R}^9$  independientemente entre sí representan un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heteroalquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo cicloalquilo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heterocicloalquilo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo aralquilo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; o un grupo alcarilo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; y  
 35  $\text{R}^{10}$  representa, independientemente entre sí en cada aparición, un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heteroalquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo cicloalquilo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heterocicloalquilo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo arilo sustituido o sin sustituir; un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir; un grupo aralquilo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; o un grupo alcarilo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir.

40 3. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que al menos uno de los grupos funcionales tiol comprende un grupo protector de tiol, en particular, en la que el grupo protector de tiol se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo acilo, un grupo sililo y un grupo siloxilo, y/o en la que la composición de resina comprende adicionalmente al menos un fotoácido y/o al menos una fotobase.

50 4. La composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un compuesto C2 se representa mediante la siguiente fórmula general (XIII):



en la que

- z representa un número entero de 2 a 1000;
- 5 Z representa, independientemente entre sí en cada aparición, hidrógeno o un grupo protector de tiol;
- L representa, independientemente entre sí en cada aparición, un enlace simple o un grupo divalente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heteroalquileo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo cicloalquileo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heterocicloalquileo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo arileno sustituido o sin sustituir; un grupo heteroarileno sustituido o sin sustituir; un grupo aralquileo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; un grupo alcarileno lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; o un grupo divalente que contiene silicio; y
- 10 X representa un grupo z-valente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo heteroalquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo cicloalquilo saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; un grupo arilo sustituido o sin sustituir; un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir; un grupo aralquilo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; un grupo alcarilo lineal o ramificado, sustituido o sin sustituir; o un grupo z-valente que contiene silicio.
- 15
- 20 5. La composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un compuesto C2 tiene al menos dos grupos funcionales tiol y al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un silano, un siloxano, un carbonato, un carbamato, un éter y un éster,
- y/o
- 25 en la que la relación entre el número de grupos funcionales alquino terminales y el número de grupos funcionales tiol es de 1:1,8 a 1:2,25, en particular de aproximadamente 1:2, o en la que la relación entre el número de grupos funcionales alquino terminales y el número de grupos funcionales tiol es inferior a 1:2, en particular de 1:2,01 a 1:2,3,
- y/o
- 30 en la que la composición comprende del 10 al 90 % en peso del al menos un compuesto C1,
- y/o
- en la que la composición comprende del 10 al 90 % en peso del al menos un compuesto C2,
- y/o
- 35 en la que la composición comprende adicionalmente al menos un iniciador seleccionado entre el grupo que consiste en un fotoiniciador y un iniciador térmico.
- y/o
- en la que la composición comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en un pigmento, una carga inorgánica, una carga orgánica y un estabilizador,
- y/o
- 40 en la que la composición no forma un hidrogel,
- y/o
- en la que la composición está sustancialmente libre de disolventes, en particular sustancialmente libre de agua,
- y/o
- en la que el al menos un compuesto C1 y el al menos un compuesto C2 forman un compuesto C3.
- 45
6. Uso de una composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como o en una tinta.
7. Un kit, en particular un kit de piezas, que comprende al menos un compuesto C1 que tiene
- 50 (i) al menos un grupo funcional alquino terminal, y
- (ii) al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en un carbonato, un carbamato y un éter; y
- al menos un compuesto C2 que tiene al menos dos grupos funcionales tiol.
- 55
8. Uso de un kit como se define en la reivindicación 7 para preparar una composición de resina para su uso como o en una tinta.
9. Un método de impresión que comprende las etapas de
- 60 proporcionar una composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo la composición de resina adicionalmente al menos un iniciador; y
- dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina de manera de provocar la polimerización de la al menos una parte de la composición de resina y de manera de obtener un polímero.
- 65
10. El método de impresión de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el método de impresión es un método de impresión bidimensional y la composición de resina se

proporciona sobre un sustrato o en el que el método de impresión es un método de impresión tridimensional, en particular uno seleccionado entre el grupo que consiste en estereolitografía (SLA), polimerización por absorción de dos fotones (TPA), procesamiento de luz digital (DLP), curado en tierra sólida (SGC) y modelado por chorro múltiple (MJM),

5 y/o

en el que el al menos un iniciador comprende al menos un fotoiniciador; y la etapa de dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina comprende irradiar la al menos una parte de la composición de resina con un haz de activación transportador de energía, en particular radiación electromagnética seleccionada entre el grupo que consiste en radiación ultravioleta, radiación de luz visible, radiación infrarroja y radiación de

10

microondas,

y/o

en el que el al menos un iniciador comprende al menos un iniciador térmico; y la etapa de dirigir una fuente de energía al menos a una parte de la composición de resina comprende dirigir energía térmica a la al menos una parte de la composición de resina,

15

y/o

en el que el método de impresión es un método de impresión sin disolvente.

11. Un polímero obtenible mediante el método de impresión de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.

20

12. Un artículo que comprende o se forma a partir del polímero de acuerdo con la reivindicación 11.

13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 12,

en el que el artículo es un dispositivo médico o un dispositivo biomédico, en particular seleccionado entre el grupo que consiste en un implante, un sustituto de hueso, un sustituto de tejido y un producto dental,

25

y/o

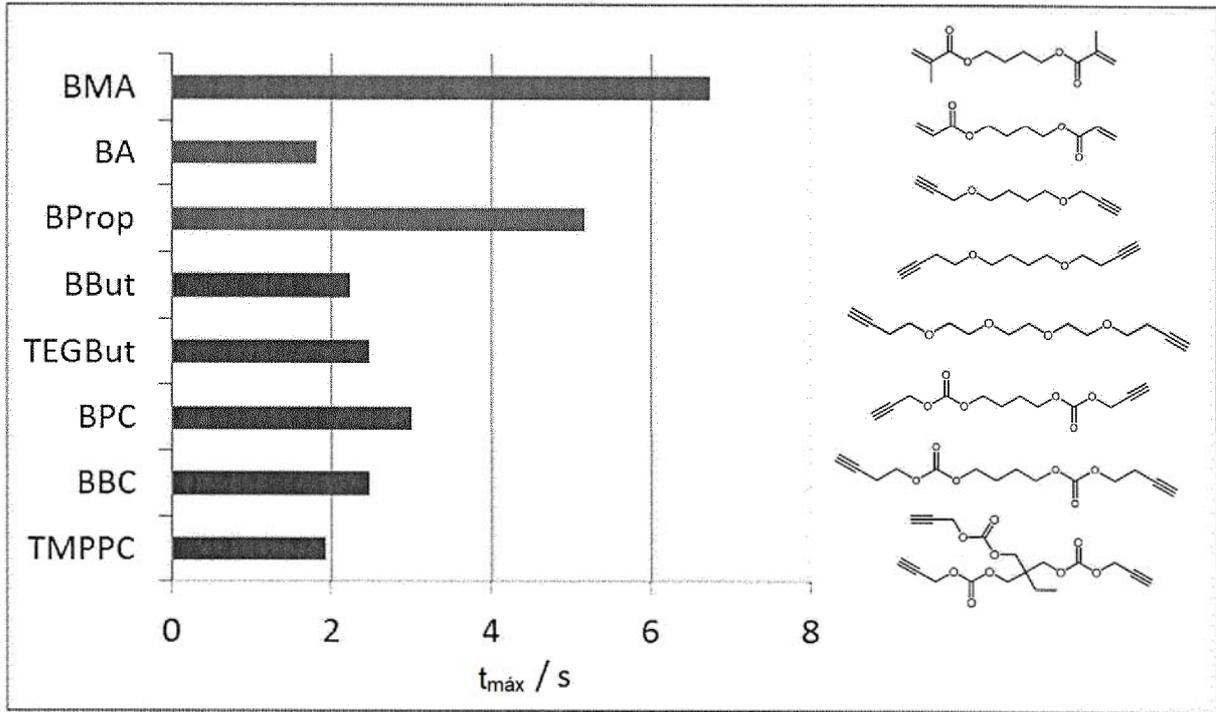
en el que el artículo es sustancialmente biodegradable o en el que el artículo es sustancialmente no biodegradable.

14. Uso de un polímero de acuerdo con la reivindicación 11 o de un artículo de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 en una aplicación médica o biomédica.

30

15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la aplicación médica o biomédica comprende una cualquiera seleccionada entre el grupo que consiste en un implante, una sustitución o reemplazo de hueso, una sustitución o reemplazo de tejido y una aplicación dental.

**FIGURA 1**



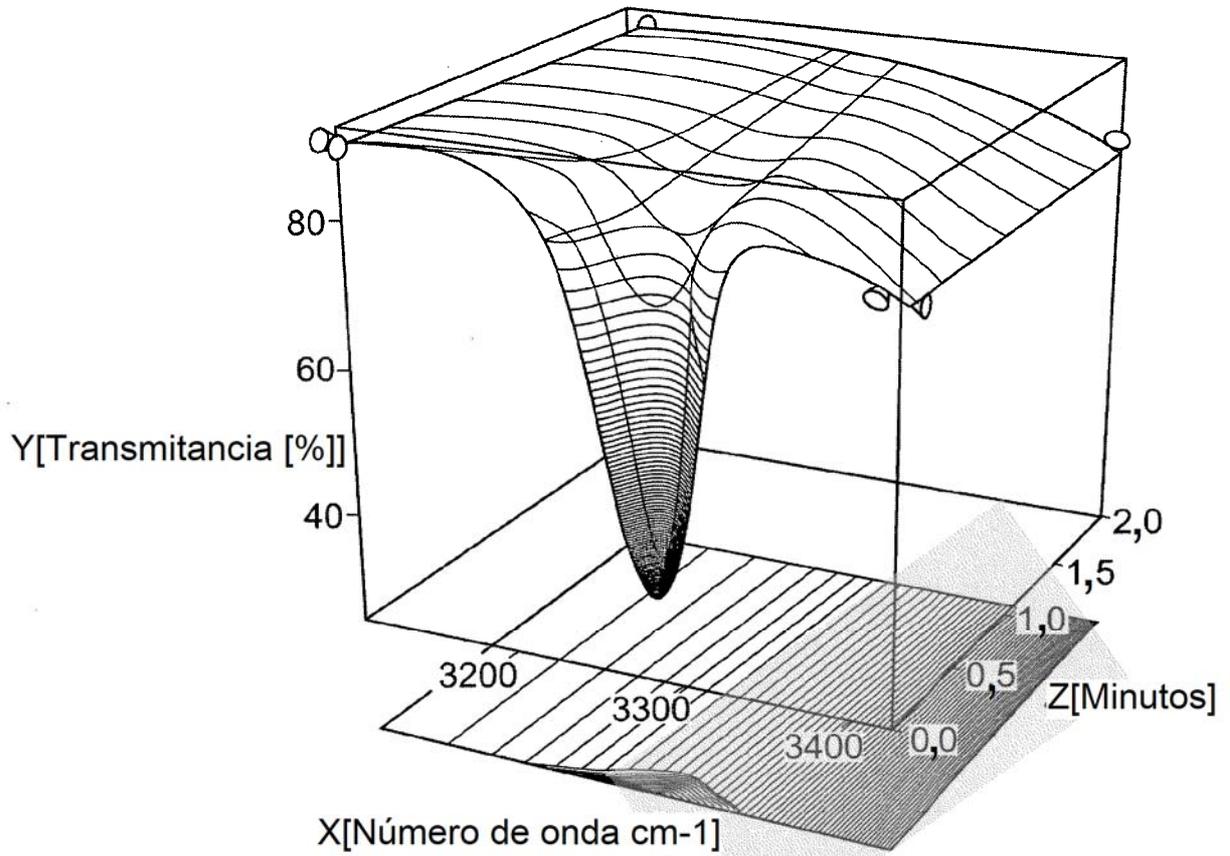


Fig. 2

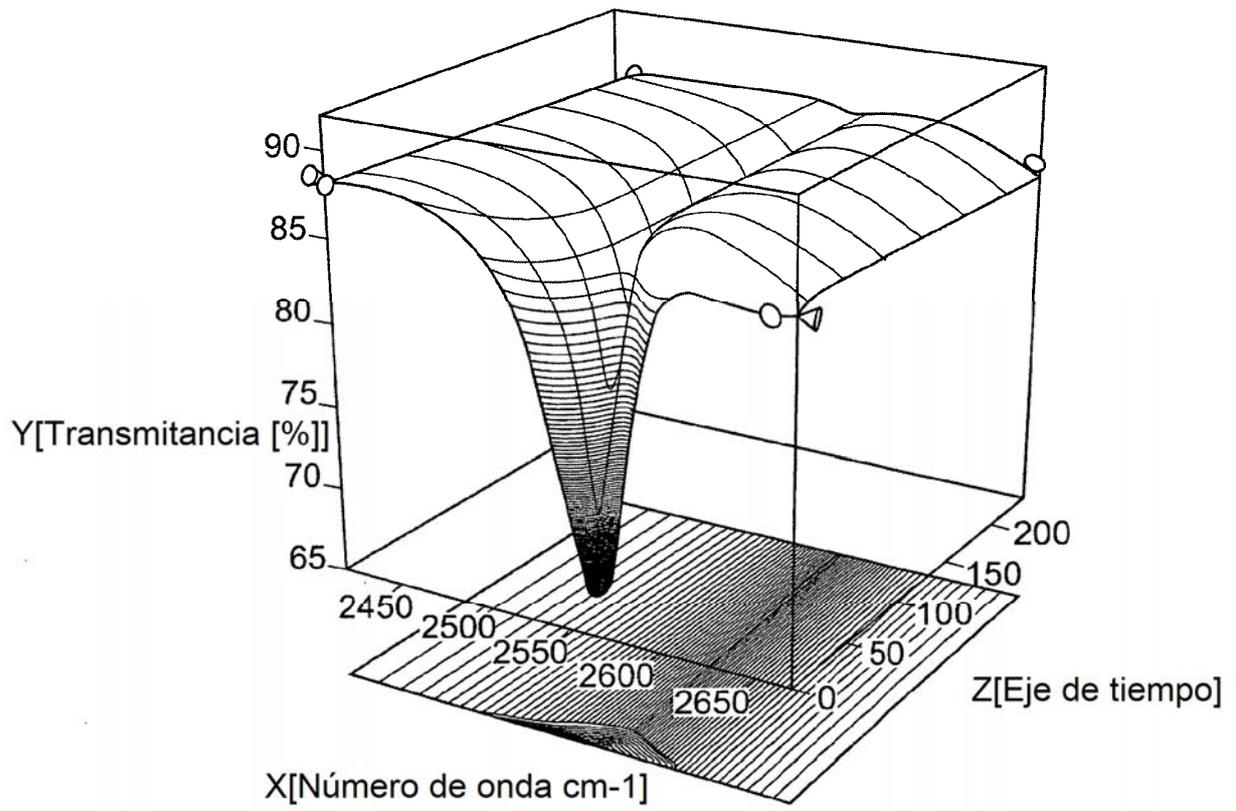


Fig. 3

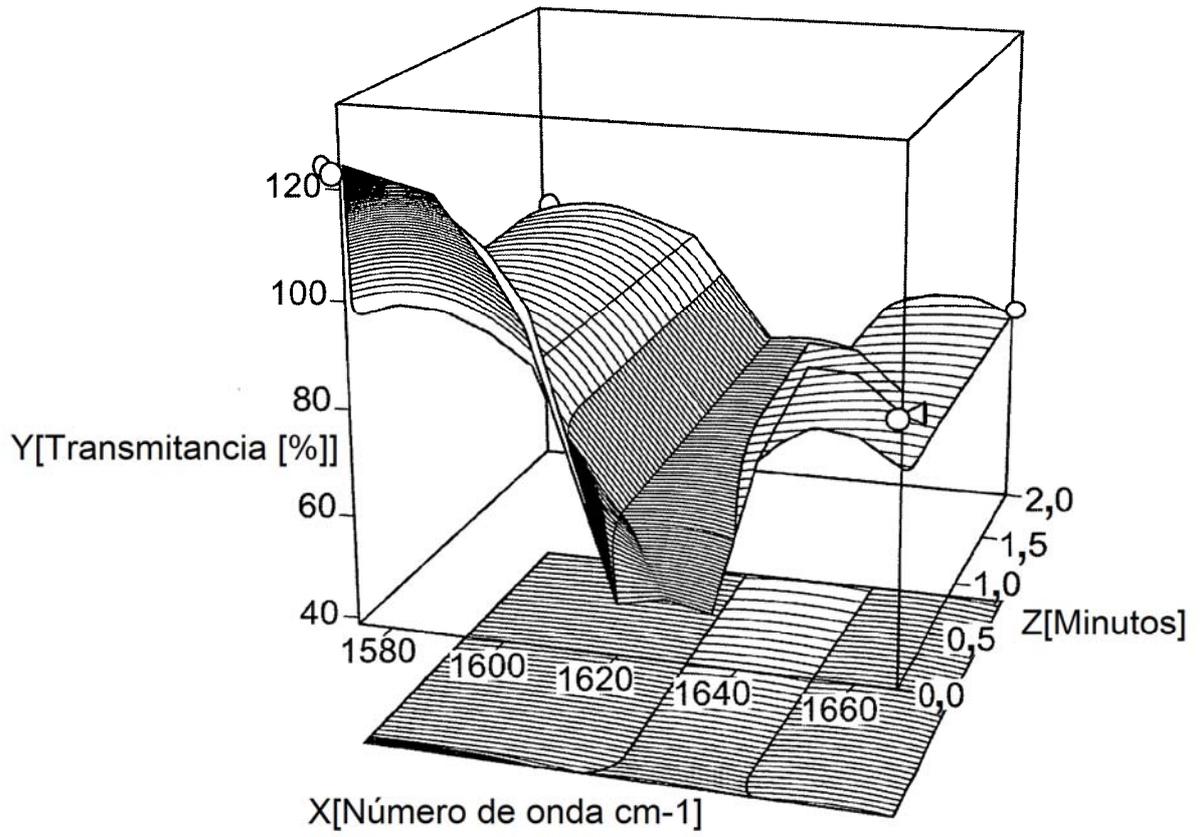


Fig. 4

FIGURA 5

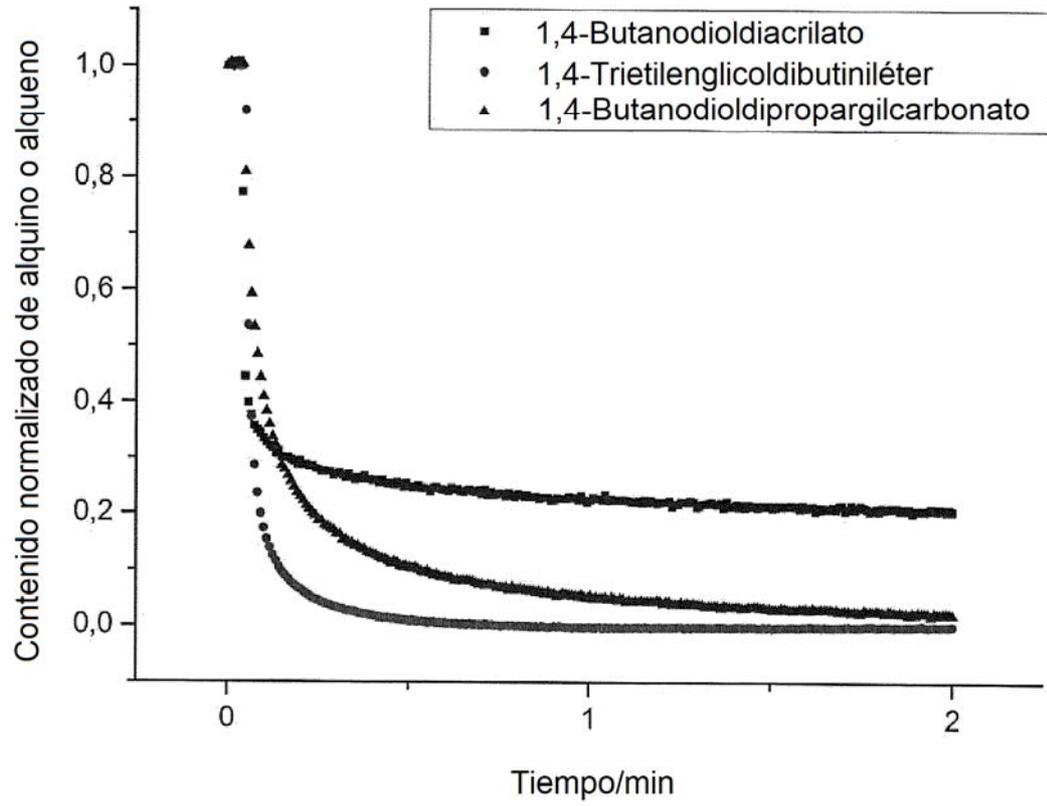
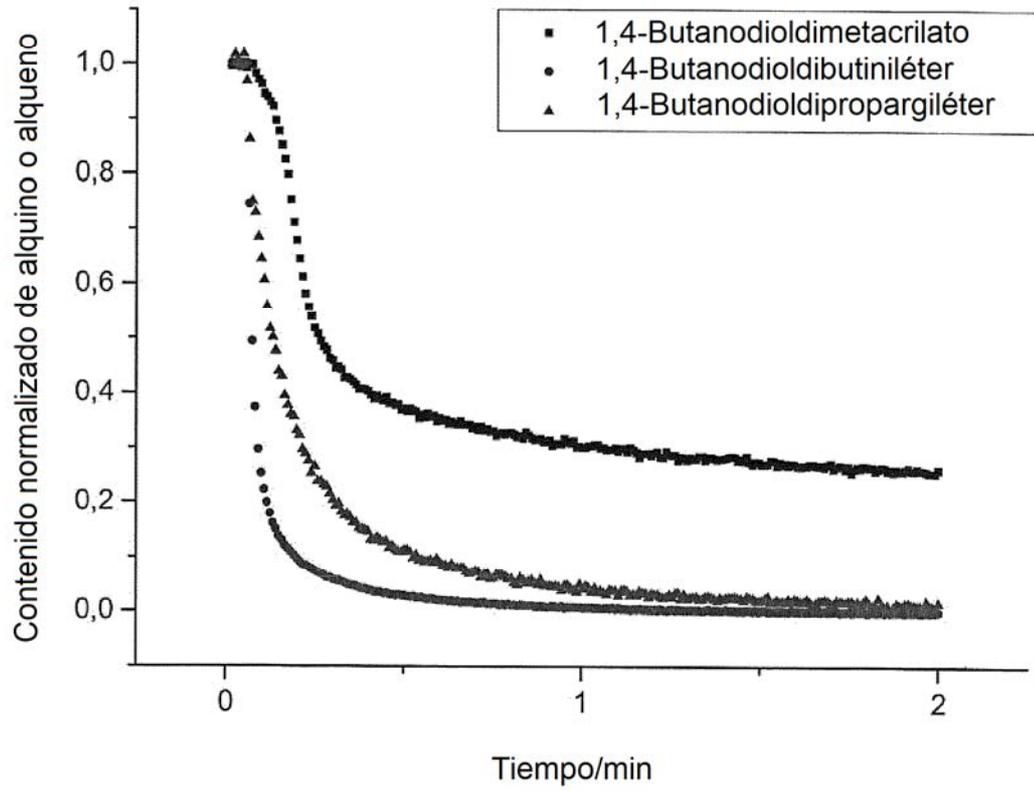
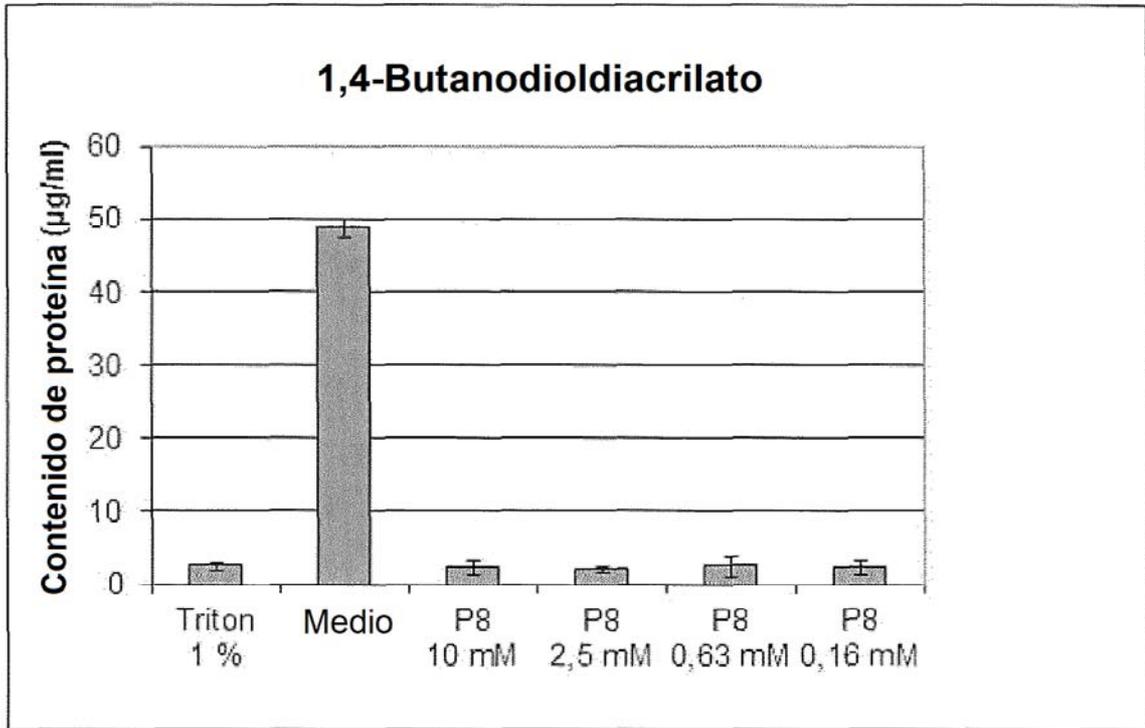


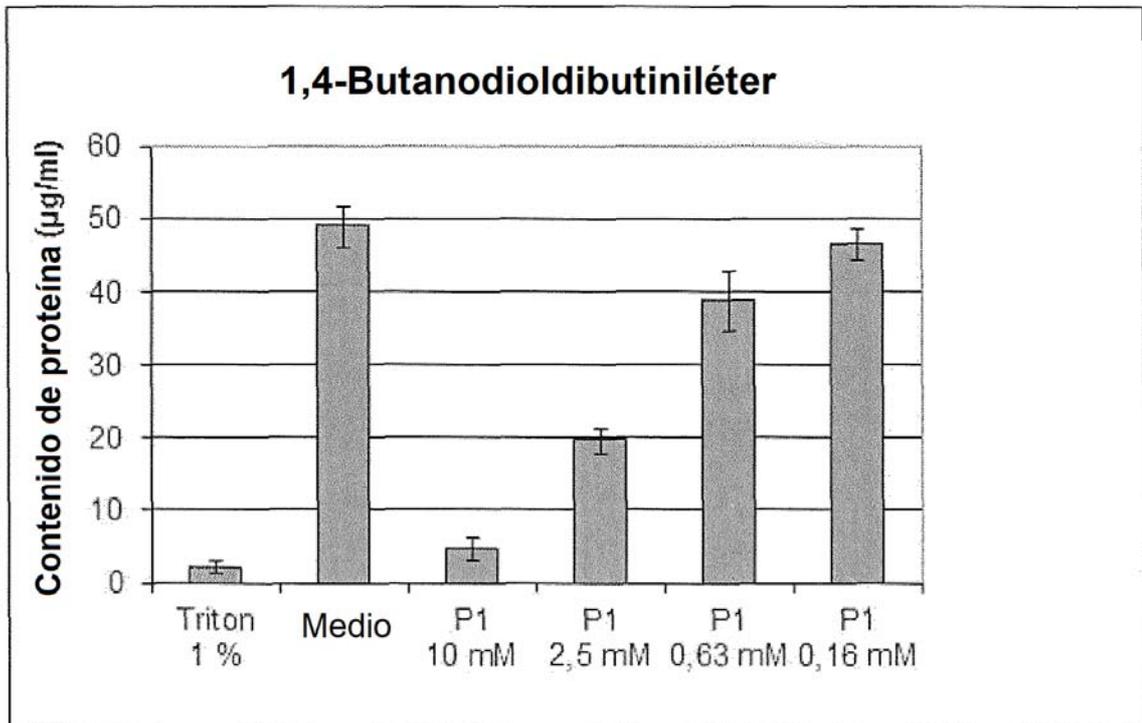
FIGURA 6



**FIGURA 7**

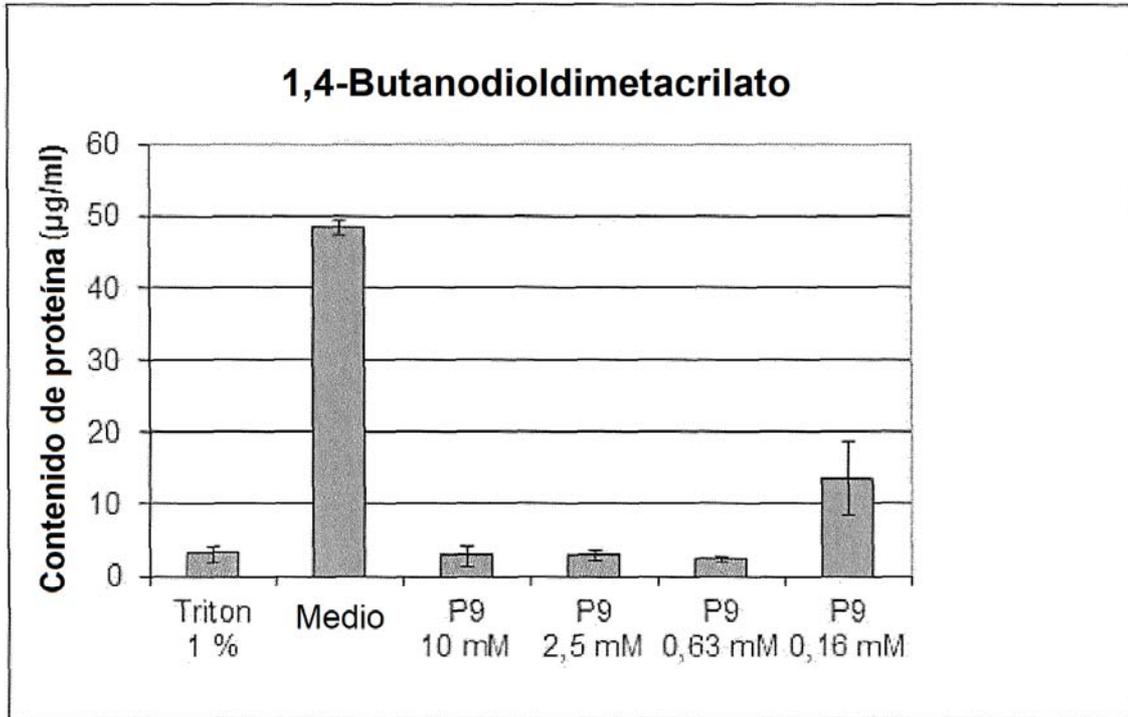


(A)

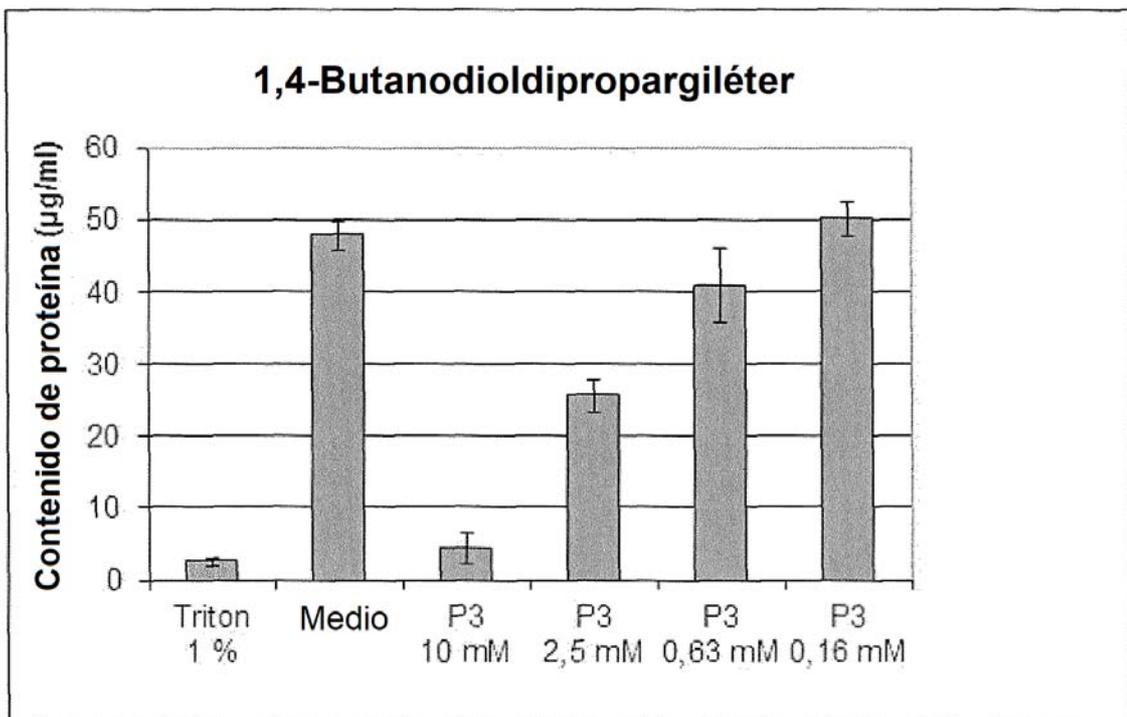


(B)

**FIGURA 7 (continuación)**

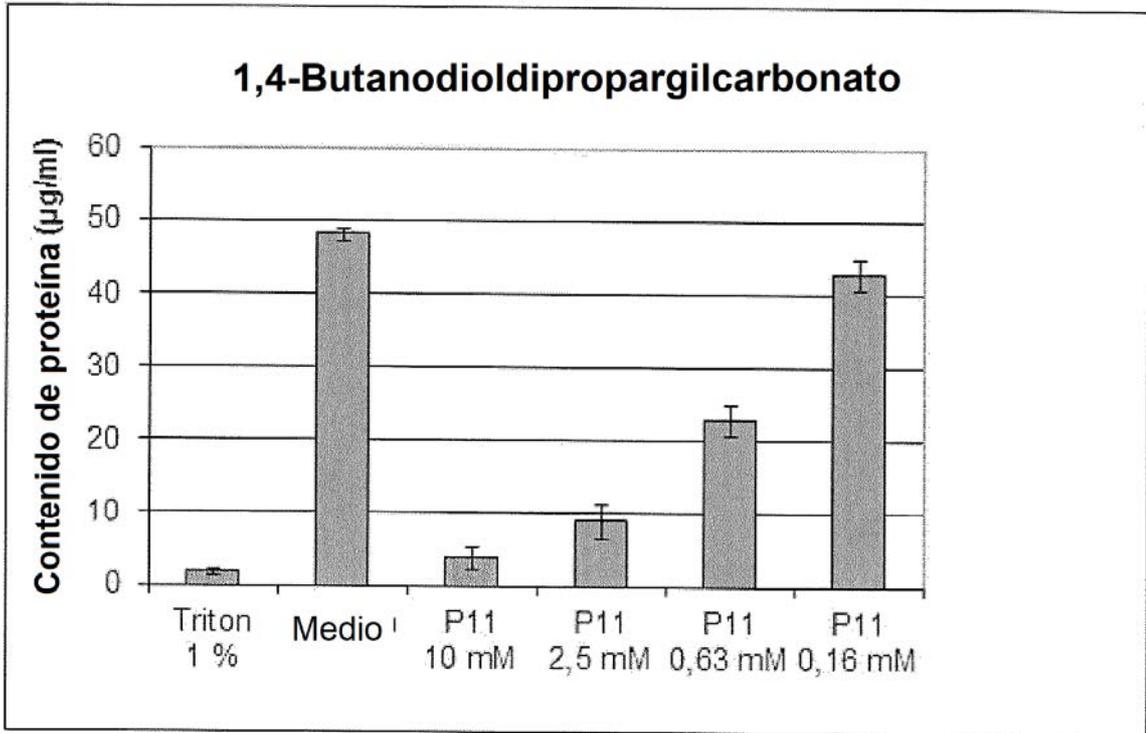


(C)



(D)

**FIGURA 7 (continuación)**



(E)