

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 601**

51 Int. Cl.:

**C08F 222/10** (2006.01)

**A61C 7/08** (2006.01)

**B33Y 10/00** (2015.01)

**B33Y 70/00** (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2016 PCT/IB2016/000970**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17006173**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2016 E 16739543 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3319543**

54 Título: **Materiales dentales que utilizan polímeros termoendurecibles**

30 Prioridad:

**07.07.2015 US 201562189380 P**  
**05.07.2016 US 201615201958**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.04.2020**

73 Titular/es:

**ALIGN TECHNOLOGY, INC. (100.0%)**  
**2820 Orchard Parkway**  
**San Jose, CA 95134, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, YAN;**  
**LI, CHUNHUA;**  
**KAZA, SRINIVAS;**  
**CRAMER, NEIL BRIAN y**  
**BERARD, MARY CATHERINE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 753 601 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

Materiales dentales que utilizan polímeros termoendurecibles

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisoria de los Estados Unidos Núm. 62/189.380, presentada el 7 de julio de 2015, que se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

5 **Antecedentes**

Los procedimientos de ortodoncia generalmente implican reposicionar los dientes de un paciente a una disposición deseada con el fin de corregir las maloclusiones y/o mejorar la estética. Para alcanzar estos objetivos, aparatos de ortodoncia, tal como frenos, retenedores, alineadores de armazón, y similares se pueden aplicar a los dientes del paciente por un profesional de la ortodoncia. El aparato está configurado para ejercer fuerza sobre uno o más  
10 dientes con el fin de efectuar los movimientos dentales deseados. La aplicación de fuerza se puede ajustar de manera periódica por el profesional (por ej., por medio de la alteración del aparato o el uso de diferentes tipos de aparatos) con el fin de reposicionar los dientes de forma incremental según una disposición deseada.

El documento US 2006/078688 desvela polímeros reticulados para uso en aparatos de ortodoncia; el documento US 2012/231232 desvela materiales de construcción para uso en la técnica de impresión 3D.

15 La Fig. 1A ilustra un aparato de ortodoncia de ejemplo **106** y una mandíbula **104** que incluye los dientes de un paciente, de acuerdo con lo presentado en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos 2015/0004553, cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria. La Fig. 1B ilustra la sección transversal **112** de un aparato de ortodoncia tomada a lo largo de la línea **1B-1B** de la Fig. 1A, mientras que la Fig. 1C ilustra la sección transversal **118** de un aparato de ortodoncia, tomada a lo largo de la línea  
20 **1C-1C** de la Fig. 1A. El aparato de ortodoncia **106** puede estar diseñado para encajar sobre un número de dientes presentes en un maxilar superior o inferior. De acuerdo con lo ilustrado, el aparato de ortodoncia tiene una sección transversal en forma de U para formar una o más cavidades para la colocación de los dientes de un paciente en el mismo.

**Breve resumen**

25 Se proporcionan en la presente memoria polímeros reticulados útiles en aparatos de ortodoncia y composiciones líquidas polimerizables ligeras y formulaciones útiles para fabricar polímeros reticulados de acuerdo con lo definido en las reivindicaciones. También se proporcionan procedimientos de fabricación de un aparato de ortodoncia que comprende un polímero reticulado formado por una técnica de fabricación directa. La fabricación directa puede proporcionar varias ventajas en comparación con otra técnica. La fabricación directa puede proporcionar varias  
30 ventajas en comparación con otros enfoques de fabricación. Por ejemplo, en contraste con la fabricación indirecta, la fabricación directa permite la producción de un aparato sin utilizar ningún molde o plantilla para la conformación del aparato, reduciendo así el número de etapas de fabricación requeridas y mejorando la resolución y la precisión de la geometría del aparato final. De manera adicional, la fabricación directa permite un control preciso sobre la geometría tridimensional del aparato, tal como el grosor del aparato.

35 En muchas realizaciones, se utiliza fabricación directa para producir geometrías de aparatos difíciles de crear por el uso de técnicas de fabricación alternativas, tal como aparatos con piezas muy pequeñas o finas, formas geométricas complejas, muescas, estructuras interproximales, armazones con espesores variables, o estructuras internas (por ej., para mejorar la resistencia con peso y uso de material reducido). Por ejemplo, en muchas realizaciones, los enfoques de fabricación directa en la presente memoria permiten la fabricación de un aparato de ortodoncia con  
40 tamaños de pieza menores o iguales que aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , o dentro de un intervalo de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , o dentro de un intervalo de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . Las técnicas de fabricación directa descritas en la presente memoria se pueden utilizar para producir aparatos con propiedades de material sustancialmente isotrópicas, por ej., sustancialmente las mismas fuerzas o fuerzas similares en todas las direcciones. En algunas realizaciones, los enfoques de fabricación directa en la presente memoria permiten la producción de un aparato de ortodoncia con una fuerza que varía en no más que aproximadamente  
45 25%, aproximadamente 20%, aproximadamente 15%, aproximadamente 10%, aproximadamente 5%, aproximadamente 1%, o aproximadamente 0,5% a lo largo de todas las direcciones. Además, los enfoques de fabricación directa en la presente memoria se pueden utilizar para producir aparatos de ortodoncia a una mayor velocidad en comparación con otras técnicas de fabricación. En algunas realizaciones, los enfoques de fabricación  
50 directa en la presente memoria permiten la producción de un aparato de ortodoncia en un intervalo de tiempo menor o igual que aproximadamente 1 hora, aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 25 minutos, aproximadamente 20 minutos, aproximadamente 15 minutos, aproximadamente 10 minutos, aproximadamente 5 minutos, aproximadamente 4 minutos, aproximadamente 3 minutos, aproximadamente 2 minutos, aproximadamente  
55 1 minuto o 30 segundos. Tales velocidades de fabricación permiten una producción rápida "en consultorio" de aparatos personalizados, por ej., durante una cita o chequeo de rutina.

Los aparatos de ortodoncia que utilizan los materiales y el procedimiento descritos en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, frenos, retenedores y alineadores de armazón. Los aparatos pueden tener diferentes materiales/formulación, formas, y/o tamaño/espesor de un área a otra área con diseño de fuerza diferente teniendo

en cuenta el uso de formulaciones de múltiples materiales. En realizaciones, un procedimiento de fabricación directa de múltiples materiales puede implicar formar un objeto a partir de múltiples materiales en una pluralidad de etapas de fabricación secuenciales. Por ejemplo, una primera porción del objeto (por ej., una capa interior) puede estar formada a partir de un primer material de acuerdo con cualquiera de los procedimientos de fabricación directa descritos en la presente memoria, después, una segunda porción del objeto (por ej., una capa exterior) puede estar formada a partir de un segundo material de acuerdo con los procedimientos de la presente memoria, y así sucesivamente, hasta que se haya formado la totalidad del objeto. En realizaciones adicionales, se puede utilizar un aparato de extrusión de múltiples puntas para dispensar de manera selectiva múltiples tipos de materiales de diferentes fuentes de suministro de materiales con el fin de fabricar un objeto de una pluralidad de diferentes materiales. Tales procedimientos se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.749.414, cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

En realizaciones, el aparato de ortodoncia es un aparato dental para el ajuste de la posición de los dientes que tiene cavidades conformadas para recibir y reposicionar elásticamente los dientes de una primera disposición a una segunda disposición. Por ejemplo, un aparato dental puede incluir un armazón formado a partir de materiales poliméricos reticulados y que tiene un número de cavidades para recibir uno o más dientes. En algunas realizaciones, el armazón está formado a partir de materiales poliméricos termoendurecibles. En una o más realizaciones del aparato, el aparato dental es un alineador (por ej., armazón) que tiene un número de cavidades para recibir uno o más dientes. En realizaciones, el alineador es uno de una serie de alineadores correspondientes a etapas intermedias de un tratamiento de ortodoncia, en el que el número de cavidades está dispuesto para reposicionar los uno o más dientes de una primera configuración a una configuración sucesiva, y el alineador se fabrica a partir de material que se cura irreversiblemente para enlazar irreversiblemente moléculas en una estructura tridimensional rígida. Un aparato dental (por ej., un aparato de colocación dental tal como un alineador, una bandeja para el suministro de productos químicos en la proximidad de los dientes o las encías, etc.) puede incluir un número de cavidades para recibir uno o más dientes correspondientes. En diversas realizaciones, las cavidades pueden corresponder a uno o múltiples dientes, implantes, y/u otras características de la mandíbula de un paciente.

En realizaciones, el polímero reticulado comprende reticulaciones formadas por interacciones covalentes. En otras realizaciones, el polímero reticulado también comprende reticulaciones formadas por interacciones no covalentes. En realizaciones, el polímero reticulado es un polímero termoendurecible. En realizaciones, el polímero reticulado forma una red reticulada.

En realizaciones, el polímero reticulado se selecciona del grupo que consiste en poliuretanos, (met)acrilatos, epoxis y sus copolímeros. Como se usa en la presente memoria, (met)acrilato es la abreviatura de acrilato y/o metacrilato y un polímero de poliuretano u oligómero comprende al menos un enlace de uretano, también denominado enlace de carbamato. En una realización adicional, el polímero reticulado es un acrilato de epoxi, un acrilato de epoxi modificado, metacrilato de epoxi o un acrilato de uretano. En realizaciones, el polímero reticulado es un copolímero. En realizaciones, el polímero reticulado es biocompatible. En diferentes realizaciones, el polímero reticulado es transparente, translúcido u opaco. Los polímeros reticulados transparente pueden ser claros o estar teñidos para lograr varios colores. En algunas realizaciones, el polímero reticulado se caracteriza por una transmitancia igual o mayor que 80% para la luz que tiene una longitud de onda en la región visible.

En un aspecto el polímero reticulado tiene una resistencia a la tracción en el límite elástico mayor que 4000 psi (27,6 MPa) o de 20 MPa a 55 MPa. En realizaciones, el módulo de tracción es mayor que 150000 psi (1034 MPa) o de 800 MPa a 2000 MPa. En realizaciones adicionales, el alargamiento en el límite elástico es mayor que 4%, mayor que 4% y menor o igual que 25%, o mayor que 4% y menor o igual que 10%. En realizaciones adicionales, el alargamiento en la rotura es mayor que 30%, mayor que 40%, mayor que 40% y menor o igual que 250% o mayor que 40% y menor o igual que 80%. Las propiedades de tracción y alargamiento se pueden medir por medio de ASTM D 638--14. La absorción de agua puede ser menor que uno por ciento. En una realización, la temperatura de transición vítrea es mayor que 90 °C y la temperatura de deflexión es mayor que 90 °C. En realizaciones adicionales, la temperatura de transición vítrea es de 38 °C a 90 °C o de 40 °C a menos de 90 °C. En realizaciones, la cantidad de relajación de la tensión a 37 °C en 24 horas y 100% de humedad relativa es tal que la carga restante es mayor que 80% de la carga inicial, mayor que 50% de la carga inicial, mayor que 25% de la carga inicial o mayor que 10% de la carga inicial. En realizaciones, la cantidad de relajación de la tensión a 37 °C a los 14 días y 100% de humedad relativa es tal que la carga restante es mayor que 50% de la carga inicial, mayor que 25% de la carga inicial o mayor que 10% de la carga inicial. En realizaciones adicionales, la relajación de la tensión a 37 °C en 24 horas y 100% de humedad relativa es tal que la carga restante es mayor que 80% de la carga inicial (relajación de la tensión menor que 20%) y en 14 días a 100% de humedad relativa de la carga restante es mayor que 50% de la carga inicial (relajación de la tensión menor que 50%). En realizaciones, la estabilidad dimensional del polímero reticulado es un aparato de ortodoncia tal que incluye el polímero reticulado que cumple con las especificaciones dimensionales cuando se coloca en un ambiente oral, manteniendo de este modo el ajuste del aparato para el paciente. En realizaciones, el polímero reticulado se utiliza para formar un armazón de un alineador para posicionar los dientes; el armazón puede abarcar todo el arco.

En algunos aspectos, se proporciona un polímero reticulado que tiene un módulo de tracción, una resistencia a la tracción en el límite elástico, un alargamiento en el límite elástico y un alargamiento en la rotura de acuerdo con lo descrito con anterioridad. En algunas realizaciones, se proporciona un polímero reticulado que tiene un módulo de

tracción de 800 MPa a 2000 MPa, una resistencia a la tracción en el límite elástico de 20 MPa a 55 MPa, un alargamiento en el límite elástico mayor que 4% y un alargamiento en la rotura mayor que 30%.

5 En un aspecto, los polímeros reticulados proporcionados en la presente memoria están formados por medio de la polimerización de una composición o formulación líquida polimerizable ligera que comprende al menos dos componentes polimerizables. En un aspecto adicional, la composición líquida polimerizable ligera comprende tres componentes polimerizables. En realizaciones, la composición líquida polimerizable ligera además comprende un fotoiniciador. En realizaciones adicionales, la composición líquida polimerizable ligera además comprende un estabilizador de radicales, un inhibidor, un material de carga o una combinación de los mismos. Los materiales de carga adecuados incluyen materiales de carga solubles y materiales de carga inorgánicos.

10 En un aspecto, un componente polimerizable comprende al menos un grupo polimerizable. Los grupos polimerizables incluyen, pero no se limitan a, grupos vinilo, grupos alilo, grupos acrilato, grupos metacrilato, grupos acrilamida, grupos epoxi y grupos oxetanilo. Como se usa en la presente memoria, cuando se afirma que un componente polimerizable es un monómero u oligómero, se pretende incluir una pluralidad de moléculas de monómero u oligómero del tipo especificado. Un componente polimerizable, tal como un monómero u oligómero, se puede caracterizar por los grupos polimerizables del monómero, por otros grupos funcionales del monómero, o una combinación de los mismos.

15 Como se usa en la presente memoria, los monómeros u oligómeros de vinilo son monómeros u oligómeros que incluyen un grupo vinilo, e incluyen, pero no se limitan a, monómeros u oligómeros que tienen grupos acrilato, metacrilato o acrilamida. En algunas realizaciones, los monómeros de vinilo u oligómeros que no incluyen grupos met(acrilato) se caracterizan como monómeros u oligómeros no de (met)acrilato.

20 En realizaciones, la formulación comprende al menos un prepolímero, monómero u oligómero de (met)acrilato de uretano. Por ejemplo, el prepolímero, monómero u oligómero de (met)acrilato de uretano se selecciona del grupo que consiste en Exothane 108, Exothane 10, dimetacrilato de uretano de isoforona (IPDI-UDMA), CN991, CN9782, CN3211, CN9782, CN9009, PU3201NT y sus combinaciones. En algunas realizaciones, el prepolímero, monómero u oligómero de (met)acrilato de uretano es un dimetacrilato de uretano alifático. En otras realizaciones, el prepolímero, monómero u oligómero de (met)acrilato es un diacrilato de uretano alifático. En realizaciones adicionales, el prepolímero u oligómero de (met)acrilato de uretano tiene una viscosidad de 100 Pa·s a 1000 Pa·s, de acuerdo con lo medido a 25 °C, de 10 Pa·s a 50 Pa·s, de acuerdo con lo medido a 60 °C, de 10 Pa·s a 50 Pa·s, de acuerdo con lo medido a 25 °C o de 0,5 Pa·s a 50 Pa·s, de acuerdo con lo medido a 60 °C.

30 En realizaciones adicionales, la formulación además comprende al menos un monómero de vinilo. Por ejemplo, los monómeros de vinilo adecuados se seleccionan del grupo que consiste en SR833S, SR368D, β-carboxietilacrilato (CEA), y 1-vinil-2-pirrolidina (NVP), M1130 (trimetilacrilato de ciclohexilo TMCHA), M151 (metacrilato de tetrahidrofurfurilo, THFMA), acrilato de isobornilo (IBOA), metacrilato de isobornilo (IBOMA) y sus combinaciones. En una realización adicional, el monómero de vinilo es 1,3,5-trialilo-1,3,5-triazina-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-triona (TATATO). TATATO se puede utilizar en combinación con un monómero de tiol. Exothane 108, Exothane 10, IPDI-UDMA o UDMA-IPDI (Esstech, Inc., identificados como dimetacrilato de uretano de isoforona) están disponibles de Esstech, Inc. (Essington, PA). CN991, CN9782 y CN3211, SR833S (también identificados como 833 S, triciclodecano-dimetanol diacrilato), SR368D (también identificado como SR 368 D, Tris (2-hidroxi etil) isocianurato triacrilato), CN9782, CN9009 y CN3211 están disponibles de Sartomer (Exton, PA). PU3201NT, M1130, M151, IBOA e IBOMA están disponibles de Miwon (Anyang, Corea del Sur). Véase también la Tabla 3.

40 En realizaciones, el monómero de vinilo es un monómero de (met)acrilato que no incluye un enlace de uretano. Los ejemplos de monómeros de (met)acrilato, que no incluyen un enlace de uretano, tienen una viscosidad de 1 a 0,4 Pa·s a 25 °C. En realizaciones, el número de grupos funcionales (met)acrilato es de 1 a 3.

45 En realizaciones adicionales, el monómero de vinilo no incluye un enlace de uretano o grupos funcionales de (met)acrilato. Los monómeros de vinilo de ejemplo que no incluyen un enlace uretano o grupos funcionales de (met)acrilato incluyen grupos funcionales de vinilo o grupos funcionales de alilo. En realizaciones, tales monómeros de vinilo tienen una viscosidad de 10<sup>-3</sup> a 0,2 Pa·s a 25 °C. En una realización, el número de grupos funcionales de vinilo o alilo es de 1 a 3.

50 En un aspecto adicional, la formulación incluye dos componentes polimerizables. En algunas realizaciones, el polímero reticulado comprende una primera unidad de repetición derivada de un oligómero de (met)acrilato de uretano y una segunda unidad de repetición derivada de un monómero de vinilo o tiol en el que al menos uno del oligómero de (met)acrilato de uretano, el monómero de vinilo y el monómero de tiol comprende al menos dos grupos polimerizables. En una realización, la cantidad del primer componente es de 15 a 40% en peso y la cantidad del segundo componente es de 15 a 75% en peso.

55 En algunas realizaciones, el polímero reticulado comprende una primera unidad de repetición derivada de un oligómero de (met)acrilato de uretano y una segunda unidad de repetición derivada de un monómero de vinilo o tiol en el que al menos uno del oligómero de (met)acrilato de uretano, el monómero de vinilo y el monómero de tiol comprende al menos dos grupos polimerizables. El oligómero de (met)acrilato de uretano y el monómero de vinilo o

tiol están de acuerdo con lo descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, la cantidad de la primera unidad de repetición es de 25 a 50% en peso y la cantidad de la segunda unidad de repetición es de 50 a 75% en peso, la cantidad total de la primera unidad de repetición y la segunda unidad de repetición es mayor o igual que 70% en peso.

5 En un aspecto, las formulaciones contienen tres componentes polimerizables. El primer componente se puede considerar un componente de base. En realizaciones, el primer componente es un monómero u oligómero. En realizaciones, el primer componente se selecciona del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos, ésteres de vinilo, poliuretano con grupos terminales de acrilato y poliuretano con grupos terminales epoxi. Como ejemplos, el primer componente comprende un grupo funcional seleccionado de poliuretano, acrilato, metacrilato, éster de vinilo,  
10 epoxi, oxetanilo y sus combinaciones. En realizaciones adicionales, el primer componente comprende un grupo funcional seleccionado de poliuretano, acrilato, epoxi y sus combinaciones. Algunos monómeros biocompatibles incluyen diacrilato de tetraetilenglicol (E4-A), diisopropilacrilamida (DPA), diisobutilacrilamida (DBA), 2-(2-etoxi-etoxi) acrilato de etilo, trimetilolpropanetriacrilato (TTA) y dimetacrilato de uretano (UDMA).

15 En realizaciones, el primer componente es un monómero u oligómero de (met)acrilato de uretano. En realizaciones, la porción de uretano del monómero u oligómero puede ser alifática o aromática. En realizaciones, el número de grupos (met)acrilato en el monómero es 1, 2 o 3. En realizaciones adicionales, el monómero u oligómero de (met)acrilato de uretano se selecciona del grupo que consiste en un oligómero de dimetacrilato de uretano, un oligómero de dimetacrilato de uretano de isoforona, un oligómero de diacrilato de uretano y un oligómero de triacrilato de uretano. Como ejemplos, los monómeros y oligómeros de (met)acrilato de uretano adecuados se  
20 seleccionan del grupo que consiste en Exothane 108, Exothane 10, IPDI-UDMA, CN991, CN9782, CN9782, CN3211, CN9009, PU3201NT y sus combinaciones. En realizaciones, el primer componente se selecciona del grupo que consiste en Exothane 108, Exothane 10, IPDI-UDMA o UDMA-IPDI (identificados como dimetacrilato de uretano de isoforona), CN991, CN9782, CN9009, PU3201NT y CN3211. En algunas realizaciones, la viscosidad del primer componente es mayor que la viscosidad de los demás componentes de monómeros u oligómeros en la formulación.

25 En algunas realizaciones, el segundo componente se puede considerar un diluyente reactivo. En realizaciones, el segundo componente comprende un grupo funcional seleccionado de poliuretano, acrilato, metacrilato, éster de vinilo, epoxi y sus combinaciones. Como ejemplos, el segundo componente es un diluyente basado en acrilato, epoxi o uretano. En algunas realizaciones, el segundo componente es un monómero de vinilo o un monómero de tiol. Como ejemplos, el segundo componente se selecciona del grupo que consiste en monómeros de diacrilato,  
30 monómeros de triacrilato, monómeros de diacrilato acíclicos, monómeros de diacrilato cíclicos, monómeros de metacrilato, monómeros de éster de vinilo, monómeros de poliuretano con grupos terminales acrilato y monómeros de poliuretano con grupos terminales epoxi. En realizaciones adicionales, el tercer componente es un monómero de vinilo que no incluye un grupo uretano. Tales monómeros de vinilo incluyen monómeros de (met)acrilato y monómeros de vinilo que no incluyen grupos (met)acrilato. Como ejemplos, el segundo componente se selecciona  
35 de 1-vinil-2-pirrolidinona (NVP), CEA ( $\beta$ -carboxietilacrilato), trimetilacrilato de ciclohexilo (M1130), acrilato de isobornilo (IBOA), metacrilato de isobornilo (IBOMA), metacrilato de tetrahidrofurfurilo (M151) y uno de PETMP y TATATO (véase la Tabla 4). En algunas realizaciones, la viscosidad de los componentes diluyentes reactivos (por ej., el segundo componente) es menor que la viscosidad de los demás componentes de monómeros u oligómeros en la formulación (por ej., el primer y el tercer componente).

40 En algunas realizaciones, el tercer componente se puede considerar un modificador. En realizaciones, el tercer componente es un monómero de vinilo o un monómero de tiol. En realizaciones adicionales, el tercer componente es un monómero u oligómero de (met)acrilato de uretano. En realizaciones, la porción de uretano del monómero u oligómero puede ser alifática o aromática. En una realización, el número de grupos (met)acrilato en el monómero es  
45 1 o 2. En otras realizaciones, el tercer componente es un monómero de vinilo que no incluye un grupo uretano. Tales monómeros incluyen monómeros de (met)acrilato. En una realización en la que la formulación incluye un sistema de tiol-eno, el segundo componente es uno de un monómero de vinilo o un tiol y el tercer componente es el otro de un monómero de vinilo o un tiol. Por ejemplo, cuando el segundo componente es uno de PETMP y TATATO, el tercer componente es el otro de PETMP y TATATO. Como ejemplos, el tercer componente se selecciona de SR833S,  
50 SR368D, CN9782, CN3211, tris (2-hidroxi etil) isocianurato triacrilato (M370), triciclodecano-dimetanol diacrilato (TCDDA), PE210, diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), PU340, ME2110 y NVP (véanse las Tablas 3 y 4). En algunas realizaciones, la viscosidad de los componentes modificadores (por ej., el segundo componente) es menor que la viscosidad del primer componente en la formulación.

55 En realizaciones de una formulación que incluye tres componentes polimerizables, la cantidad de la primera unidad de repetición es de 15 a 40% en peso, la cantidad de la segunda unidad de repetición es de 15 a 75% en peso y la cantidad de la tercera unidad de repetición es de 2 a 60% en peso. En una realización adicional, la cantidad total de la primera unidad de repetición, la segunda unidad de repetición y la tercera unidad de repetición es mayor o igual que 70% en peso, 80% en peso o 90% en peso. En realizaciones adicionales, la cantidad de la primera unidad de repetición es de 20 a 35% en peso, la cantidad de la segunda unidad de repetición es de 20 a 70% en peso y la cantidad de la tercera unidad de repetición es de 2 a 45% en peso, de 2 a 20% en peso, de 15 a 45% en peso o de  
60 20 a 40% en peso. Aún en otra realización adicional, la cantidad total de la primera unidad de repetición, la segunda unidad de repetición y la tercera unidad de repetición es mayor o igual que 70% en peso, 80% en peso o 90% en peso.

Una formulación de ejemplo que comprende tres componentes polimerizables incluye un monómero u oligómero de (met)acrilato de uretano y dos monómeros de vinilo, cada uno de los cuales no incluye un grupo uretano. En algunas realizaciones, uno de los monómeros de vinilo es un monómero de acrilato. Una formulación de ejemplo incluye un prepolímero de (met)acrilato de uretano, un monómero de acrilato no de uretano y un monómero de vinilo no de acrilato. Otra formulación de ejemplo incluye un prepolímero de (met)acrilato de uretano y dos monómeros de acrilato no de uretano. Otra formulación de ejemplo con tres componentes polimerizables incluye dos monómeros u oligómeros diferentes de (met)acrilato de uretano y un monómero de vinilo que no incluye un grupo uretano. Otra formulación de ejemplo con tres componentes polimerizables incluye dos monómeros u oligómeros diferentes de (met)acrilato de uretano y un monómero de vinilo que no incluye un grupo uretano o un grupo acrilato. Una formulación de ejemplo adicional incluye un monómero u oligómero de (met)acrilato de uretano, un monómero de tiol y un monómero de vinilo, en la que ni el monómero de tiol ni el monómero de vinilo incluyen un grupo uretano.

En un aspecto, el polímero reticulado comprende una primera unidad de repetición derivada de un primer oligómero de (met)acrilato de uretano, una segunda unidad de repetición derivada de un primer monómero de vinilo o tiol que no incluye un enlace de uretano y una tercera unidad de repetición derivada de un segundo oligómero de (met)acrilato de uretano o de un segundo monómero de vinilo o tiol que no incluye un enlace de uretano, en el que al menos uno del oligómero de (met)acrilato de uretano y el monómero de vinilo o tiol comprende al menos dos grupos polimerizables. En algunas realizaciones, la cantidad de la primera unidad de repetición es de 15 a 40% en peso, la cantidad de la segunda unidad de repetición es de 15 a 75% en peso y la cantidad de la tercera unidad de repetición es de 2 a 60% en peso, la cantidad total de la primera unidad de repetición, la segunda unidad de repetición y la tercera unidad de repetición es mayor o igual que 70% en peso.

Los fotoiniciadores adecuados para uso en las composiciones líquidas polimerizables de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, fotoiniciadores activados por luz UV o visible. En realizaciones, el fotoiniciador es activado por luz UV de longitud de onda larga o UVA (longitud de onda de aproximadamente 320 a 400 nm). Los fotoiniciadores activados por la luz UV de longitud de onda larga incluyen, pero no se limitan a, 2,4,6-trimetilbenzoilfenil fosfinato (Irgacure®TPO-L), acilgermanos, un sistema bimolecular de canforquinona (CQ) y éster etílico del ácido N,N-dimetilaminobenzoico (DMAB), óxidos de bisacilfosfina (Irgacure 819) e hidroxialquilfenonas (Irgacure 2959) y 1,5-difenil-1,4-diin-3-ona (Diinone). Canforquinona (CQ), éster etílico del ácido N,N-dimetilaminobenzoico (DMAB), óxidos de bisacilfosfina (Irgacure 819), hidroxialquilfenonas (Irgacure 2959) y 1,5-difenil-1,4-diin-3-ona (Diinone) son biocompatibles. En algunas realizaciones, la formulación incluye de 0,1% en peso a 3% en peso de un fotoiniciador. En realizaciones adicionales, la formulación no incluye un segundo tipo de iniciador diferente a un fotoiniciador.

En un aspecto, la viscosidad de la composición líquida polimerizable es adecuada para uso con un procedimiento de fabricación directa o aditivo. En realizaciones, la viscosidad de la composición líquida polimerizable es menor que 4 Pa·s, menor que 2 Pa·s, menor que 0,7 Pa·s, de mayor o igual que 0,5 Pa·s a menor que 4 Pa·s, de mayor o igual que 0,5 Pa·s a menor que 2 Pa·s, de mayor o igual que 0,2 Pa·s a menor que 4 Pa·s o de mayor o igual que 0,2 Pa·s a menor que 2 Pa·s. La viscosidad se puede medir a la temperatura de procedimiento. La temperatura de procedimiento puede ser ajustable de la temperatura ambiente (-25 °C) a una mayor temperatura, tal como 80 °C o superior con el fin de conseguir la viscosidad y la velocidad deseadas del procedimiento.

En un aspecto, el polímero reticulado se forma a través de un procedimiento de fabricación directa o aditivo. Los procedimientos de fabricación directa o aditivos también se pueden denominar impresión 3D. Los procedimientos de fabricación adecuados incluyen, pero no se limitan a, estereolitografía (SLA), micro-estereolitografía (μSLA), proyección DLP, 2PP (polimerización de dos fotones), producción de interfaz líquida continua y de chorro de material. En realizaciones, los procedimientos de fabricación directa descritos en la presente memoria desarrollan la geometría del objeto de una forma capa por capa, con sucesivas capas que se forman en etapas de formación separadas. En realizaciones particulares, un polímero al menos parcialmente reticulado se forma por medio de la formación secuencial de capas de polímero sobre una superficie de una placa de desarrollo, en la que al menos esa superficie de la placa de desarrollo está sumergida en un tanque o depósito de una formulación que comprende componentes polimerizables. En realizaciones, el polímero se forma por medio de la exposición de la formulación a la luz de longitudes de onda e intensidad adecuadas para activar el fotoiniciador en la formulación y provocar la fotopolimerización de componentes polimerizables en la formulación. La placa de acumulación generalmente se mueve con respecto al tanque o depósito (por ej., a lo largo de la dirección vertical o Z) durante la fase de irradiación. En algunas realizaciones, la placa de desarrollo se aleja de la superficie libre de la formulación (por ej., se mueve más hacia abajo en el tanque) a medida que la irradiación progresa. En otras realizaciones, la placa de desarrollo se mueve lejos de la base del tanque a medida que la irradiación progresa.

De manera alternativa o en combinación, se pueden utilizar procedimientos de fabricación directa que permiten un desarrollo continuo o casi continuo de una geometría del objeto, que en la presente memoria se denomina "fabricación directa continua". Se pueden utilizar varios tipos de procedimientos de fabricación directa continua. Como un ejemplo, En realizaciones, los polímeros reticulados en la presente memoria se fabrican por el uso de "impresión de interfase líquida continua", en la que un objeto se desarrolla de manera continua desde un depósito de resina fotopolimerizable por medio de la formación de un gradiente de resina parcialmente curada entre la superficie de construcción del objeto y una "zona muerta" inhibida por polimerización. En numerosas realizaciones, se utiliza una membrana semipermeable para controlar el transporte de un inhibidor de fotopolimerización (por ej., oxígeno) en

la zona muerta con el fin de formar el gradiente de polimerización. En una realización, la concentración de oxígeno es mayor cerca de la base del depósito que en la superficie de la placa de desarrollo y la placa de desarrollo se aleja de la base del depósito durante la irradiación. La impresión de interfase líquida continua puede alcanzar velocidades de fabricación de aproximadamente 25 veces a aproximadamente 100 veces más rápidas que otros procedimientos de fabricación directa, y se pueden alcanzar velocidades aproximadamente 1000 veces más rápidas con la incorporación de sistemas de refrigeración. La impresión de interfase líquida continua se describe en las Publicaciones de Patente de los Estados Unidos Núm. 2015/0097315, 2015/0097316, y 2015/0102532, cuyas divulgaciones se incorporan por referencia en su totalidad en la presente memoria.

El polímero reticulado se puede someter a un procesamiento posterior tras la fabricación directa. En algunas realizaciones, el polímero reticulado se puede someter a extracción química para eliminar el contenido de molécula pequeña (por ej., monómeros y/u oligómeros sin curar o no polimerizados, fotoiniciadores y otros componentes). En realizaciones, se utilizan una sola solución o múltiples soluciones para la extracción química. Como un ejemplo, múltiples soluciones utilizadas para la extracción difieren en la naturaleza y/o concentración de los componentes de la solución. Los procedimientos también pueden incluir un sistema de curado dual con el fin de lograr un alto nivel de curado de las piezas finales. En realizaciones, un nivel inicial de reticulación se consigue durante la deposición de la pieza y una reticulación adicional se consigue por medio de la exposición adicional a la luz ("curado posterior"). En una realización adicional, la primera etapa se ha de alcanzar con la reacción más lenta con la mezcla de catalizadores o reacción rápida por fuente de luz: la segunda etapa se completa con una fuente gamma de haz de electrones, o calor para un procedimiento continuo. En realizaciones, la fuente de luz proporciona luz UV.

En algunas realizaciones, los procedimientos de fabricación de un aparato de ortodoncia que comprende un polímero reticulado comprenden las etapas de:

proporcionar una composición líquida polimerizable ligera que comprende:

un primer componente polimerizable, en el que el primer componente polimerizable se selecciona del grupo que consiste en un monómero u oligómero de acrilato, un monómero u oligómero de metacrilato, un monómero u oligómero de éster de vinilo, un monómero u oligómero de acrilamida; un monómero u oligómero de tiol, un monómero u oligómero de uretano, un monómero u oligómero de epoxi y un monómero u oligómero de oxetano;

un segundo componente polimerizable, en el que el segundo componente polimerizable es un monómero u oligómero de vinilo, un monómero u oligómero de tiol, un monómero u oligómero de uretano y un monómero u oligómero de epoxi; y un fotoiniciador;

en el que al menos uno del primer y el segundo componente polimerizable comprende al menos dos grupos polimerizables; y

fabricar el polímero reticulado por una técnica de fabricación directa.

Las composiciones o formulaciones líquidas polimerizables ligeras están de acuerdo con lo descrito en la presente memoria. Del mismo modo, se describen en la presente memoria técnicas de fabricación adecuadas. Las diversas realizaciones de los aparatos de ortodoncia presentados en la presente memoria se pueden fabricar en una amplia variedad de formas. En algunas realizaciones, los aparatos de ortodoncia en la presente memoria (o sus porciones) se pueden producir por el uso de fabricación directa, tal como técnicas de fabricación aditiva (también denominadas en la presente memoria "impresión 3D") o técnicas de fabricación sustractiva (por ej., fresado). En algunas realizaciones, la fabricación directa implica formar un objeto (por ej., un aparato de ortodoncia o una porción del mismo) sin necesidad de utilizar una plantilla física (por ej., molde, máscara, etc.) para definir la geometría del objeto. Las técnicas de fabricación aditiva se pueden clasificar de acuerdo con lo presentado a continuación: (1) fotopolimerización en tanque (por ej., estereolitografía), en la que un objeto se construye capa por capa a partir de un tanque de resina de fotopolímero líquido; (2) chorro de material, en la que el material se inyecta sobre una plataforma de desarrollo por el uso de un enfoque de goteo continuo o a demanda (DOD); (3) chorro de aglutinante, en la que las capas alternas de un material de desarrollo (por ej., un material basado en polvo) y un material de unión (por ej., un aglutinante líquido) son depositados por un cabezal de impresión; (4) modelado por deposición fundida (FDM), en la que el material se extrae a través de una boquilla, se calienta y se deposita capa por capa; (5) fusión de lecho de polvo, que incluye, pero no se limita a, sinterización por láser directo de metal (DMLS), fusión por haz de electrones (EBM), sinterización selectiva por calor (SHS), fusión selectiva por láser (SLM) y sinterización selectiva por láser (SLS); (6) laminación de hoja, que incluye, pero no se limita a, fabricación de objetos laminados (LOM) y fabricación aditiva por ultrasonido (UAM); y (7) deposición de energía dirigida, que incluye, pero no se limita a, conformación de objeto por técnica láser, fabricación por luz dirigida, deposición directa de metal, y revestimiento por láser 3D. Por ejemplo, se puede utilizar estereolitografía para fabricar directamente uno o más de los aparatos de la presente memoria. En algunas realizaciones, la estereolitografía implica la polimerización selectiva de una resina fotosensible (por ej., un fotopolímero) de acuerdo con una forma transversal deseada por el uso de luz (por ej., luz ultravioleta). La geometría del objeto se puede desarrollar de un modo de capa por capa por medio de la polimerización secuencial de una pluralidad de secciones transversales de objetos. Como otro ejemplo, los aparatos de la presente invención se pueden fabricar directamente por medio de sinterización selectiva por láser. En algunas

realizaciones, la sinterización selectiva por láser implica el uso de un haz de láser para derretir y fundir de manera selectiva una capa de material en polvo de acuerdo con una forma de sección transversal deseada con el fin de desarrollar la geometría del objeto. Como otro ejemplo, los aparatos de la presente invención se pueden fabricar directamente por medio de modelado por deposición fundida. En algunas realizaciones, el modelado por deposición fundida implica fundir y depositar de manera selectiva un filamento delgado de polímero termoplástico en una forma de capa por capa con el fin de formar un objeto. En otro ejemplo adicional, se puede utilizar un chorro de material para fabricar directamente los aparatos de la presente memoria. En algunas realizaciones, el chorro de material implica aplicación por chorro o extrusión de uno o más materiales sobre una superficie de desarrollo con el fin de formar capas sucesivas de la geometría del objeto.

## 10 Breve descripción de las figuras

La Fig. 1A ilustra un aparato dental de ejemplo **106** y una mandíbula **104** que incluye los dientes de un paciente.

La Fig. 1B ilustra una sección transversal del aparato dental **112** tomada a lo largo de la línea **1B-1B** de la Fig. 1A, mientras que

15 La Fig. 1C ilustra una sección transversal del aparato dental **118**, tomada a lo largo de la línea **1C-1C** de la Fig. 1A.

## Descripción detallada

Como se usa en la presente memoria, el término "polímero" se refiere a una molécula compuesta por unidades estructurales de repetición conectadas por enlaces químicos covalentes a menudo caracterizada por un número considerable de unidades de repetición (por ej., igual o mayor que 10 unidades de repetición y a menudo igual o mayor que 50 unidades de repetición y a menudo igual o mayor que 100 unidades de repetición) y un alto peso molecular (por ej., mayor o igual que 50000 Da). Los polímeros son comúnmente el producto de polimerización de uno o más precursores de monómeros. El término polímero incluye homopolímeros, o polímeros que consisten esencialmente en una sola subunidad monomérica de repetición. El término polímero incluye también copolímeros que se forman cuando dos o más tipos diferentes de monómeros están unidos en el mismo polímero. Los copolímeros pueden comprender dos o más subunidades monoméricas, e incluyen copolímeros aleatorios, de bloques, alternados, segmentados, injertados, cónicos y otros.

Un "oligómero" se refiere a una molécula compuesta por unidades estructurales de repetición conectadas por enlaces químicos covalentes a menudo caracterizada por un número de unidades de repetición menor que el de un polímero (por ej., igual o menor que 10 unidades de repetición) y pesos moleculares más bajos (por ej., menores o iguales que 50000 Da) que los polímeros. Los oligómeros pueden ser el producto de polimerización de uno o más precursores de monómeros. En una realización, un oligómero o un monómero no se pueden considerar un polímero en su propio derecho.

Un "prepolímero" se refiere a un polímero u oligómero cuyas moléculas son capaces de entrar, a través de grupos reactivos, en una polimerización adicional. Las vías para formar polímeros de poliuretano incluyen la polimerización de monómeros de diol y diiso-cianato y la polimerización de prepolímeros que incluyen enlaces de uretano. En realizaciones, el prepolímero de poliuretano es oligomérico. En realizaciones adicionales, los prepolímeros de poliuretano incluyen grupos terminales de acrilato o metacrilato.

Las mezclas de oligómeros y polímeros se pueden caracterizar y diferenciar de otras mezclas de oligómeros y polímeros por medio de mediciones de peso molecular y distribuciones de peso molecular. Las siguientes definiciones de peso molecular se pueden aplicar para dicha caracterización (véase: L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 2<sup>o</sup> Ed., Wiley New York (1992)). El Peso Molecular promedio (M) es el Número Promedio de Unidades de Repetición  $n$  (o  $dp_n$ ) x el peso molecular o la masa molar ( $M_i$ ) de la unidad de repetición. El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) es la media aritmética, que representa el peso total de las moléculas presentes dividido por el número total de moléculas. El peso molecular también se puede medir por el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio de  $z$  ( $M_z$ ).

En realizaciones, uno o más monómeros u oligómeros en la composición líquida polimerizable ligera contiene uno o más grupos funcionales de vinilo, que contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los grupos funcionales de vinilo en el sistema se pueden proporcionar por, por ejemplo, éteres de alilo, éteres de vinilo, norbornenos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas u otros monómeros que contienen grupos vinilo. En realizaciones, el monómero u oligómero de vinilo tiene al menos un grupo funcional de vinilo, al menos dos grupos funcionales de vinilo, al menos tres grupos funcionales de vinilo o al menos cuatro grupos funcionales de vinilo o de 2 a 4 grupos funcionales de tiol. En algunas realizaciones, el monómero u oligómero de vinilo puede comprender además un grupo hidroxilo. En otras realizaciones, el monómero u oligómero de vinilo no comprende un grupo hidroxilo.

En realizaciones, uno de los monómeros u oligómeros en la composición líquida polimerizable ligera incluye un monómero u oligómero de tiol. Como se usa en la presente memoria, un monómero u oligómero de tiol contiene uno o más grupos funcionales de tiol, que terminan con -SH. Los monómeros u oligómeros que contienen grupos funcionales de tiol se pueden combinar con monómeros u oligómeros que comprenden al menos un doble enlace

carbono-carbono alifático o al menos un triple enlace carbono-carbono alifático. En realizaciones, el monómero u oligómero de tiol tiene al menos dos grupos funcionales de tiol, al menos tres grupos funcionales de tiol o al menos cuatro grupos funcionales de tiol o de 2 a 4 grupos funcionales de tiol. En diferentes realizaciones, un sistema de tiol-eno tiene aproximadamente de 1 a 90% de sus grupos funcionales como grupos funcionales de tiol o de 2% a 65% de grupos funcionales de tiol. El resto de los grupos funcionales (35% a 98%) de los grupos funcionales pueden ser grupos funcionales de vinilo.

En realizaciones, la composición polimerizable ligera además incluye un material de carga. Los materiales de carga solubles incluyen, pero no se limitan a, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de butiral-co-vinílico alcohol-co-vinílico), policaprolactona, poli(metilo metacrilato), bloque de policaprolactona-bloque de politetrahidrofurano-policaprolactona, poli(cloruro vinílico) o butirato de acetato de celulosa, que se pueden utilizar para ajustar la viscosidad. Los materiales de carga inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, hidroxiapatita, sílice pirógena, sílice coloidal, polvos de vidrio y fosfato  $\beta$ -trícálcico, que se pueden utilizar para mejorar las propiedades mecánicas del polímero.

Los fotoiniciadores que son útiles en la presente invención incluyen los que se pueden activar con luz e iniciar la polimerización de los componentes polimerizables de la formulación. En realizaciones, el fotoiniciador es un fotoiniciador radical o un iniciador catiónico. En una realización adicional, el fotoiniciador es un fotoiniciador de Tipo I que sufre una escisión del enlace unimolecular para generar radicales libres. En una realización adicional, el fotoiniciador es un fotoiniciador de Tipo II que se somete a una reacción bimolecular para generar radicales libres. Los fotoiniciadores comunes de Tipo I incluyen, pero no se limitan a, éteres de benzoína, bencil cetales,  $\alpha$ -dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxi-alkil fenonas y óxidos de acil-fosfina. Los fotoiniciadores comunes de Tipo II incluyen benzofenonas/aminas y tioantonas/aminas. Los iniciadores catiónicos incluyen sales de aril-diazonio, diarilodonio y triarilsulfonio.

La fotopolimerización se produce cuando las formulaciones adecuadas se exponen a una luz de suficiente potencia y de una longitud de onda capaz de iniciar la polimerización. Las longitudes de onda y la potencia de luz útiles para iniciar la polimerización dependen del iniciador utilizado. La luz de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria incluye cualquier longitud de onda y potencia capaz de iniciar la polimerización. Las longitudes de onda preferidas de la luz incluyen la radiación ultravioleta (UV) o visible. Las fuentes de luz UV incluyen UVA (longitud de onda de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 320 nm), UVB (de aproximadamente 320 nm a aproximadamente 290 nm) o UVC (de aproximadamente 290 nm a aproximadamente 100 nm). Se puede utilizar cualquier fuente adecuada, que incluyen las fuentes láser. La fuente puede ser de banda ancha o de banda estrecha, o una combinación. La fuente de luz puede proporcionar luz continua o pulsada durante el procedimiento. Tanto la longitud del tiempo durante la que el sistema se expone a luz UV como la intensidad de la luz UV se pueden variar para determinar las condiciones de reacción ideales.

La fabricación aditiva incluye una variedad de tecnologías para fabricar objetos tridimensionales directamente a partir de modelos digitales a través de un procedimiento aditivo. En algunos aspectos, las capas sucesivas de material se depositan y se "curan in situ". Una variedad de técnicas son conocidas en la técnica para la fabricación aditiva, que incluyen la sinterización selectiva por láser (SLS), modelado por deposición fundida (FDM) y chorro o extrusión. En numerosas realizaciones, la sinterización selectiva por láser implica el uso de un haz de láser para derretir y fundir de manera selectiva una capa de material en polvo de acuerdo con una forma de sección transversal deseada con el fin de desarrollar la geometría del objeto. En numerosas realizaciones, el modelado por deposición fundida implica fundir y depositar de manera selectiva un filamento delgado de polímero termoplástico en una forma de capa por capa con el fin de formar un objeto. En otro ejemplo adicional, se puede utilizar impresión 3D para fabricar los aparatos de la presente memoria. En numerosas realizaciones, la impresión 3D implica aplicación por chorro o extrusión de uno o más materiales sobre una superficie de desarrollo con el fin de formar capas sucesivas de la geometría del objeto.

Los fotopolímeros se pueden fabricar por medio de procedimientos en "tanque" en los que se utiliza la luz para curar de manera selectiva un tanque o un depósito del fotopolímero. Cada capa de fotopolímero se puede exponer de forma selectiva a la luz en una sola exposición o por medio del barrido de un haz de luz a través de la capa. Las técnicas específicas incluyen estereolitografía (SLA), Procesamiento de Luz Digital (DLP) y fotopolimerización inducida por dos fotones (TPIP).

También se han informado procedimientos de fabricación directa continua para fotopolímeros. Por ejemplo, un procedimiento de fabricación directa puede lograr el desarrollo continuo de una geometría del objeto por el movimiento continuo de la plataforma de desarrollo (por ej., a lo largo de la dirección vertical o Z) durante la fase de irradiación, de manera tal que la profundidad de endurecimiento del fotopolímero irradiado sea controlada por la velocidad de movimiento. En consecuencia, se puede lograr la polimerización continua de material en la superficie de desarrollo. Tales procedimientos se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 7.892.474, cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria. En otro ejemplo adicional, un procedimiento de fabricación directa continua utiliza un enfoque de "heliolitografía" en el que el fotopolímero líquido se cura con radiación enfocada mientras que la plataforma de construcción se gira y se eleva de manera continua. En consecuencia, la geometría del objeto se puede desarrollar de forma continua a lo largo de una trayectoria de la estructura en espiral. Tales procedimientos se describen en la Publicación de Patente de los Estados Unidos Núm. 2014/0265034, cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria. También se ha

informado la producción de interfaz líquida continua de objetos en 3D (J. Tumbleston *et al.*, *Science*, 2015, 347(6228), págs. 1349-1352) que se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria para la descripción del procedimiento. Otro ejemplo de procedimiento de fabricación directa continua puede implicar la extrusión de un material compuesto constituido por un material líquido curable que rodea una hebra sólida. El material compuesto puede ser extruido a lo largo de una trayectoria tridimensional continua con el fin de formar el objeto. Tales procedimientos se describen en la Publicación de Patente de los Estados Unidos Núm. 2014/0061974, cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

El término “biocompatible” se refiere a un material que no provoca un rechazo inmunológico o efecto perjudicial, que en la presente memoria se denomina respuesta inmune adversa, cuando está dispuesto dentro de un entorno biológico *in vivo*. Por ejemplo, En realizaciones, un marcador biológico indicativo de una respuesta inmune cambia menos que 10%, o menos que 20%, o menos que 25%, o menos que 40%, o menos que 50% a partir de un valor de referencia cuando un ser humano o animal es expuesto a o entra en contacto con el material biocompatible. De manera alternativa, la respuesta inmune se puede determinar de manera histológica, en la que la respuesta inmune localizada se evalúa por medio de marcadores de evaluación visual, que incluyen células inmunes o marcadores que están implicados en la trayectoria de la respuesta inmune, en y adyacentes al material. En un aspecto, un material o dispositivo biocompatible no cambia de manera observable la respuesta inmune de acuerdo con lo determinado de manera histológica. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona dispositivos biocompatibles configurados para uso a largo plazo, tal como del orden de semanas a meses, sin invocar una respuesta inmune adversa. Los efectos biológicos se pueden evaluar inicialmente por medio de la medición de la citotoxicidad, sensibilización, irritación y reactividad intracutánea, toxicidad sistémica aguda, pirogenicidad, toxicidad subaguda/subcrónica y/o implantación. Las pruebas biológicas para la evaluación suplementaria incluyen pruebas de toxicidad crónica.

El término “bioinerte” se refiere a un material que no provoca una respuesta inmune de un ser humano o animal cuando está dispuesto dentro de un entorno biológico *in vivo*. Por ejemplo, un marcador biológico indicativo de una respuesta inmune permanece sustancialmente constante (más o menos 5% de un valor de referencia) cuando un ser humano o animal se expone a, o entra en contacto con el material bioinerte. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona dispositivos bioinertes.

En realizaciones, los polímeros reticulados se caracterizan por una curva de tensión-deformación por tracción que muestra un punto de fluencia después del cual el espécimen de prueba continúa alargándose, pero no hay incremento en la carga. Tal comportamiento del punto de fluencia se produce normalmente “cerca” de la temperatura de transición vítrea, en la que el material está entre los regímenes vítreos y elásticos y se puede caracterizar como que tiene un comportamiento viscoelástico. En realizaciones, el comportamiento viscoelástico se observa en el intervalo de temperatura de 20 °C a 40 °C. La tensión de fluencia se determina en el punto de fluencia. En algunas realizaciones, el punto de fluencia sigue una zona elástica en la que la pendiente de la curva de tensión-deformación es constante o casi constante. En realizaciones, el módulo se determina a partir de la pendiente inicial de la curva de tensión-deformación o como el módulo secante al 1% de deformación (por ej., cuando no hay una porción lineal de la curva de tensión-deformación). El alargamiento en el límite elástico se determina a partir de la deformación en el punto de fluencia. Cuando el punto de fluencia se produce a un máximo en la tensión, la resistencia a la tracción es menor que el límite de elasticidad. Para un espécimen de prueba a la tracción, la deformación se define por  $\ln(l/l_0)$ , que se puede aproximar por  $(l-l_0)/l_0$  en pequeñas deformaciones (por ej., menos que aproximadamente 10%) y el alargamiento es  $l/l_0$ , en el que  $l$  es la longitud de calibre después de haberse producido alguna deformación y  $l_0$  es la longitud de calibre inicial. Las propiedades mecánicas pueden depender de la temperatura a la que se miden. La temperatura de prueba puede ser inferior a la temperatura de uso esperada para un aparato dental tal como 35 °C a 40 °C. En realizaciones, la temperatura de prueba es  $23 \pm 2$  °C.

En realizaciones, la relajación de la tensión se puede medir por medio del monitoreo de la tensión dependiente del tiempo que surge de una deformación estable. El grado de relajación de la tensión también puede depender de la temperatura. En realizaciones, la temperatura de prueba es de  $37 \pm 2$  °C.

La viscosidad dinámica de un fluido indica su resistencia a los flujos de cizallamiento. La unidad de SI de la viscosidad dinámica es la Poiseuille (Pa·s). La viscosidad dinámica se presenta comúnmente en unidades de centipoises, en la que 1 centipoise (cP) es equivalente a 1 mPa·s. La viscosidad cinemática es la relación de la viscosidad dinámica a la densidad del fluido; la unidad de SI es  $m^2/s$ . Los dispositivos para la medición de la viscosidad incluyen viscosímetros y reómetros.

Los ejemplos de dispositivos que se pueden fabricar por medio de fabricación directa incluyen, pero no se limitan a, los descritos en las siguientes Solicitudes Provisorias de los Estados Unidos presentadas el 7 de julio de 2015: “MULTI-MATERIAL ALIGNERS”, USSN 62/189.259 (número de expediente del letrado 22773-852.101); “DIRECT FABRICATION OF ALIGNERS WITH INTERPROXIMAL FORCE COUPLING”, USSN 62/189.263 (número de expediente del letrado 22773-855.101); “DIRECT FABRICATION OF ORTHODONTIC APPLIANCES WITH VARIABLE PROPERTIES”, USSN 62/189.291 (número de expediente del letrado 22773-856.101); “DIRECT FABRICATION OF ALIGNERS FOR ARCH EXPANSION”, USSN 62/189.271 (número de expediente del letrado 22773-857.101); “DIRECT FABRICATION OF ATTACHMENT TEMPLATES WITH ADHESIVE”, USSN 62/189.282 (número de expediente del letrado 22773-858.101); “DIRECT FABRICATION CROSS-LINKING FOR PALATE

EXPANSION AND OTHER APPLICATIONS”, USSN 62/189.301 (número de expediente del letrado 22773-859.101); “SYSTEMS, APPARATUSES AND METHODS FOR DENTAL APPLIANCES WITH INTEGRALLY FORMED FEATURES”, USSN 62/189.312 (número de expediente del letrado 22773-860.101); “DIRECT FABRICATION OF POWER ARMS”, USSN 62/189.317 (número de expediente del letrado 22773-861.101); “SYSTEMS, APPARATUSES AND METHODS FOR DRUG DELIVERY FROM DENTAL APPLIANCES WITH INTEGRALLY FORMED RESERVOIRS”, USSN 62/189.303 (número de expediente del letrado 22773-862.101) y “DENTAL APPLIANCE HAVING ORNAMENTAL DESIGN”, USSN 62/189.318 (número de expediente del letrado ALGNP006P2), cada uno de los cuales se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

#### Declaraciones con respecto a la incorporación por referencia y variaciones

10 Todas las referencias citadas a lo largo de la presente solicitud, por ejemplo, los documentos de patente, que incluyen patentes emitidas o concedidas o equivalentes; las publicaciones de solicitud de patente; y los documentos de la literatura no de patentes o de otro material de origen; se incorporan por referencia en su totalidad en la presente memoria, como si estuvieran incorporados de manera individual por referencia, en la medida en que cada referencia no sea al menos parcialmente inconsistente con la divulgación en la presente solicitud (por ej., una referencia que es parcialmente inconsistente se incorpora por referencia a excepción de la porción parcialmente inconsistente de la referencia).

Los términos y expresiones que se han empleado en la presente memoria se utilizan como términos de descripción y no de limitación, y no hay intención en el uso de tales términos y expresiones de excluir ningún equivalente de las características mostradas y descritas o porciones de las mismas, pero se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del ámbito de la invención reivindicada. Por lo tanto, se debe entender que si bien la presente invención se ha desvelado de manera específica por medio de realizaciones preferidas, realizaciones de ejemplo y características opcionales, la modificación y variación de los conceptos desvelados en la presente memoria puede ser adoptada por los expertos en la técnica, y que tales modificaciones y variaciones se consideran dentro del ámbito de la presente invención de acuerdo con lo definido por las reivindicaciones adjuntas. Las realizaciones específicas proporcionadas en la presente memoria son ejemplos de realizaciones útiles de la presente invención y será evidente para los expertos en la técnica que la presente invención se puede llevar a cabo por el uso de un gran número de variaciones de los dispositivos, componentes de dispositivos, etapas de procedimientos establecidos en la presente descripción. Como será evidente para los expertos en la técnica, los procedimientos y dispositivos útiles para los presentes procedimientos pueden incluir un gran número de elementos y etapas de composición y procesamiento opcionales.

Cuando un grupo de sustituyentes se desvela en la presente memoria, se entiende que todos los miembros individuales de ese grupo y todos los subgrupos, que incluyen cualquier isómero, enantiómero y diastereoisómero de los miembros del grupo, se desvelan por separado. Cuando un grupo de Markush u otra agrupación se utiliza en la presente memoria, se pretende incluir de manera individual en la divulgación todos los miembros individuales del grupo y todas las combinaciones y subcombinaciones posibles del grupo. Cuando un compuesto se describe en la presente memoria de manera tal que un isómero, enantiómero o diastereómero particular del compuesto no se especifica, por ejemplo, en una fórmula o un nombre químico, se pretende que esa descripción incluya cada isómero y enantiómero del compuesto descrito individual o en cualquier combinación. De manera adicional, a menos que se especifique lo contrario, todas las variantes isotópicas de los compuestos desvelados en la presente memoria están destinadas a ser abarcadas por la divulgación. Por ejemplo, se entenderá que cualquier uno o más hidrógenos en una molécula desvelados pueden ser sustituidos por deuterio o tritio. Las variantes isotópicas de una molécula por lo general son útiles como estándares en ensayos para la molécula y en la investigación química y biológica relacionada con la molécula o su uso. Los procedimientos para elaborar tales variantes isotópicas son conocidos en la técnica. Los nombres específicos de los compuestos están destinados a servir como ejemplo, dado que es sabido que los expertos en la técnica pueden nombrar los mismos compuestos de manera diferente.

Cabe destacar que de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una”, y “el/la” incluyen la referencia en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. De este modo, por ejemplo, la referencia a “una célula” incluye una pluralidad de tales células y sus equivalentes conocidos por los expertos en la técnica, y así sucesivamente. Además, los términos “un” (o “una”), “uno o más” y “al menos uno” se pueden utilizar de manera intercambiable en la presente memoria. También cabe destacar que los términos “que comprende”, “que incluye”, y “que tiene” se pueden utilizar de manera intercambiable. La expresión “de cualquiera de las reivindicaciones XX-YY” (en la que XX y YY se refieren a los números de las reivindicaciones) está destinada a proporcionar una reivindicación dependiente múltiple en la forma alternativa, y en algunas realizaciones es intercambiable con la expresión “como en cualquiera de las reivindicaciones XX-YY”.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen los mismos significados que comprenden comúnmente los expertos en la técnica a la que pertenece la presente invención. Si bien cualesquiera procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria se pueden utilizar en la práctica o pruebas de la presente invención, se describen a continuación los procedimientos y materiales preferidos. Nada de lo expresado en la presente memoria se debe interpretar como una admisión de que la presente invención no tiene derecho a anteceder dicha divulgación en virtud de la invención anterior.

Cada formulación o combinación de componentes descritos o ilustrados en la presente memoria se puede utilizar para practicar la invención, a menos que se indique lo contrario.

Siempre que un intervalo se da en la especificación, por ejemplo, un intervalo de temperatura, un intervalo de tiempo, o un intervalo de composición o concentración, todos los intervalos intermedios y subintervalos, así como todos los valores individuales incluidos en los intervalos dados están destinados a ser incluidos en la presente divulgación. Como se usa en la presente memoria, los intervalos incluyen de manera específica los valores proporcionados como valores de criterio de valoración del intervalo. Por ejemplo, un intervalo de 1 a 100 incluye de manera específica los valores de criterio de valoración de 1 y 100. Se entiende que cualquier subintervalo o valor individual en un intervalo o subintervalo que se incluye en la descripción en la presente memoria puede ser excluido de las reivindicaciones de la presente memoria.

Como se usa en la presente memoria, “que comprende” es un sinónimo de “que incluye”, “que contiene”, o “caracterizado por”, y es inclusivo o abierto y no excluye elementos o etapas del procedimiento adicionales, no citados. Como se usa en la presente memoria, “que consiste en” excluye cualquier elemento, etapa, o componente no especificado en el elemento de la reivindicación. Como se usa en la presente memoria, “que consiste esencialmente en” no excluye los materiales o etapas que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la reivindicación. En cada caso en la presente memoria, cualquiera de los términos “que comprende”, “que consiste esencialmente en” y “que consiste en” se puede reemplazar con cualquiera de los otros dos términos. La invención descrita de manera ilustrativa en la presente memoria se puede llevar a la práctica de manera adecuada en ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones que no se desvelan de manera específica en la presente memoria.

Los expertos en la técnica apreciarán que se pueden emplear en la práctica de la invención materiales de partida, materiales biológicos, reactivos, procedimientos sintéticos, procedimientos de purificación, procedimientos analíticos, procedimientos de ensayo y procedimientos biológicos diferentes a los ejemplificados de manera específica sin recurrir a experimentación indebida. Todos los equivalentes funcionales conocidos en la técnica, de cualquiera de tales materiales y procedimientos están destinados a ser incluidos en la presente invención. Los términos y expresiones que se han empleado se utilizan como términos de descripción y no de limitación, y no hay intención de que en el uso de tales términos y expresiones se excluya algún equivalente de las características mostradas y descritas o porciones de las mismas, pero se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del ámbito de la invención reivindicada. Por lo tanto, se debe entender que si bien la presente invención se ha desvelado de manera específica por medio de realizaciones preferidas y características opcionales, la modificación y variación de los conceptos desvelados en la presente memoria puede ser adoptada por los expertos en la técnica, y que tales modificaciones y variaciones se consideran como dentro del ámbito de la presente invención de acuerdo con lo definido por las reivindicaciones adjuntas.

#### Declaraciones con respecto a los compuestos químicos y la nomenclatura

Como se usa en la presente memoria, el término “grupo” se puede referir a un grupo funcional de un compuesto químico. Los grupos de los presentes compuestos se refieren a un átomo o una colección de átomos que son una parte del compuesto. Los grupos de la presente invención pueden estar unidos a otros átomos del compuesto a través de uno o más enlaces covalentes. Los grupos también se pueden caracterizar con respecto a su estado de valencia. La presente invención incluye grupos caracterizados como estados de valencia monovalentes, divalentes, trivalentes, etc.

Como se usa en la presente memoria, el término “sustituido” se refiere a un compuesto en el que un hidrógeno se ha reemplazado por otro grupo funcional.

Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo ramificados y cíclicos de cadena lineal. Los grupos alquilo incluyen aquellos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono. Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo cortos que tienen 1 a 3 átomos de carbono. Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo de longitud mediana que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo largos que tienen más de 10 átomos de carbono, en particular los que tienen de 10 a 30 átomos de carbono. El término “cicloalquilo” se refiere de manera específica a un grupo alquilo que tiene una estructura de anillo tal como una estructura de anillo que comprende de 3 a 30 átomos de carbono, opcionalmente de 3 a 20 átomos de carbono y, opcionalmente, de 3 a 10 átomos de carbono, que incluyen un grupo alquilo que tiene uno o más anillos. Los grupos cicloalquilo incluyen los que tienen anillos de carbono de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 miembros y en particular los que tienen anillos de 3, 4, 5, 6, 7 u 8 miembros. Los anillos de carbono en los grupos cicloalquilo también pueden llevar grupos alquilo. Los grupos cicloalquilo pueden incluir grupos bicíclicos y tricíclicos. Los grupos alquilo están opcionalmente sustituidos. Los grupos alquilo sustituidos incluyen, entre otros aquellos que están sustituidos con grupos arilo, que a su vez pueden estar sustituidos opcionalmente. Los grupos alquilo específicos incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, ciclobutilo, n-pentilo, pentilo ramificado, ciclopentilo, n-hexilo, hexilo ramificado, y grupos ciclohexilo, todos los cuales están sustituidos opcionalmente. Los grupos alquilo sustituidos incluyen grupos alquilo totalmente halogenados o semihalogenados, tales como grupos alquilo que tienen uno o más hidrógenos sustituidos con uno o más átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo y/o átomos de yodo. Los grupos alquilo sustituidos incluyen grupos alquilo totalmente fluorados o semifluorados, tales como grupos alquilo que tienen uno o más hidrógenos

sustituídos con uno o más átomos de flúor. Un grupo alcoxi es un grupo alquilo que se ha modificado por medio de la unión al oxígeno y se puede representar por medio de la fórmula R-O y también se puede denominar como un grupo éter de alquilo. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y heptoxi. Los grupos alcoxi incluyen grupos alcoxi en los que la porción alquilo de los grupos está sustituida de acuerdo con lo proporcionado en la presente memoria en relación con la descripción de grupos alquilo sustituidos. Como se usa en la presente memoria, MeO- se refiere a CH<sub>3</sub>O-.

Los grupos alquenoilo incluyen grupos alquenoilo de cadena lineal, ramificados y cíclicos. Los grupos alquenoilo incluyen aquellos que tienen 1, 2 o más dobles enlaces y aquellos en los que dos o más de los dobles enlaces son dobles enlaces conjugados. Los grupos alquenoilo incluyen los que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los grupos alquenoilo incluyen grupos alquenoilo pequeños que tienen de 2 a 3 átomos de carbono. Los grupos alquenoilo incluyen grupos alquenoilo de longitud mediana que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquenoilo incluyen grupos alquenoilo largos que tienen más de 10 átomos de carbono, en particular los que tienen de 10 a 20 átomos de carbono. Los grupos cicloalquenoilo incluyen aquellos en los que un doble enlace está en el anillo o en un grupo alquenoilo unido a un anillo. El término "cicloalquenoilo" se refiere de manera específica a un grupo alquenoilo que tiene una estructura de anillo, que incluye un grupo alquenoilo que tiene anillos de carbono de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 miembros y en particular los que tienen anillos de 3, 4, 5, 6, 7 u 8 miembros. Los anillos de carbono en los grupos cicloalquenoilo también pueden llevar grupos alquilo. Los grupos cicloalquenoilo pueden incluir grupos alquenoilo bicíclicos y tricíclicos. Los grupos alquenoilo están opcionalmente sustituidos. Los grupos alquenoilo sustituidos incluyen entre otros aquellos que están sustituidos con grupos alquilo o arilo, dichos grupos a su vez pueden estar sustituidos opcionalmente. Los grupos alquenoilo específicos incluyen etenilo, prop-1-enilo, prop-2-enilo, cicloprop-1-enilo, but-1-enilo, but-2-enilo, ciclobut-1-enilo, ciclobut-2-enilo, pent-1-enilo, pent-2-enilo, pentenilo ramificado, ciclopent-1-enilo, hex-1-enilo, hexenilo, ciclohexenilo ramificado, todos los cuales están sustituidos opcionalmente. Los grupos alquenoilo sustituidos incluyen grupos alquenoilo totalmente halogenados o semihalogenados, tales como grupos alquenoilo que tienen uno o más hidrógenos sustituidos con uno o más átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo y/o átomos de yodo. Los grupos alquenoilo sustituidos incluyen grupos alquenoilo totalmente fluorados o semifluorados, tales como grupos alquenoilo que tienen uno o más átomos de hidrógeno reemplazados con uno o más átomos de flúor.

Los grupos arilo incluyen grupos que tienen uno o más anillos aromáticos de 5, 6, 7 u 8 miembros, que incluyen anillos aromáticos heterocíclicos. El término heteroarilo se refiere de manera específica a grupos arilo que tienen al menos un anillo aromático heterocíclico de 5, 6, 7 u 8 miembros. Los grupos arilo pueden contener uno o más anillos aromáticos fusionados, que incluyen uno o más anillos heteroaromáticos fusionados, y/o una combinación de uno o más anillos aromáticos y uno o más anillos no aromáticos que pueden estar fusionados o unidos a través de enlaces covalentes. Los anillos aromáticos heterocíclicos pueden incluir uno o más átomos en el anillo de N, O, o S. Los anillos aromáticos heterocíclicos pueden incluir los que tienen uno, dos o tres átomos de N, los que tienen uno o dos átomos de O, y los que tienen uno o dos átomos de S, o combinaciones de uno o dos o tres átomos de N, O o S. Los grupos arilo están sustituidos están opcionalmente sustituidos. Los grupos arilo sustituidos incluyen entre otros aquellos que están sustituidos con grupos alquilo o alquenoilo, dichos grupos a su vez pueden estar sustituidos opcionalmente. Los grupos arilo específicos incluyen grupos fenilo, bifenilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, tetrahidrofurilo, tetrahidrotienilo, furilo, tienilo, piridilo, quinolilo, isoquinolilo, piridazinilo, pirazinilo, indolilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, piridinilo, benzoxadiazolilo, benzotiadiazolilo, y naftilo, todos los cuales están opcionalmente sustituidos. Los grupos arilo sustituidos incluyen grupos arilo totalmente halogenados o semihalogenados, tal como grupos arilo que tienen uno o más hidrógenos sustituidos con uno o más átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo y/o átomos de yodo. Los grupos arilo sustituidos incluyen grupos arilo totalmente fluorados o semifluorados, tal como grupos arilo que tienen uno o más hidrógenos sustituidos con uno o más átomos de flúor. Los grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos que contienen grupos aromáticos o que contienen grupos aromáticos heterocíclicos que corresponden a uno cualquiera de los siguientes: benceno, naftaleno, naftoquinona, difenilmetano, fluoreno, antraceno, antraquinona, fenantreno, tetraceno, tetracenodiona, piridina, quinolina, isoquinolina, indoles, isoindol, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, pirazol, pirazina, pirimidina, purina, bencimidazol, furanos, benzofurano, dibenzofurano, carbazol, acridina, acridona, fenantridina, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, xanteno, xantonas, flavona, cumarina, azuleno o antracilinas. Como se usa en la presente memoria, un grupo que corresponde a los grupos enumerados con anterioridad incluye de manera expresa un grupo aromático o aromático heterocíclico, que incluye grupos monovalentes, divalentes y polivalentes, de los grupos aromáticos y aromáticos heterocíclicos enumerados en la presente memoria proporcionados en una configuración unida de manera covalente en los compuestos de la presente invención en cualquier punto de unión adecuado. En realizaciones, los grupos arilo contienen entre 5 y 30 átomos de carbono. En realizaciones, los grupos arilo contienen un anillo de seis miembros aromático o heteroaromático y uno o más anillos aromáticos o heteroaromáticos adicionales de cinco o seis miembros. En realizaciones, los grupos arilo contienen entre cinco y dieciocho átomos de carbono en los anillos. Los grupos arilo opcionalmente tienen uno o más anillos aromáticos o anillos aromáticos heterocíclicos que tienen uno o más grupos donantes de electrones, grupos de extracción de electrones y/o ligandos de direccionamiento proporcionados como sustituyentes.

Los grupos alquilarilo son grupos alquilo sustituidos con uno o más grupos arilo, en el que los grupos alquilo opcionalmente llevan sustituyentes adicionales, y los grupos arilo están opcionalmente sustituidos. Los grupos alquilarilo específicos son grupos alquilo sustituidos con fenilo, por ej., grupos fenilmetilo. Los grupos alquilarilo se

describen de manera alternativa como grupos arilo sustituidos con uno o más grupos alquilo en los que los grupos alquilo opcionalmente llevan sustituyentes adicionales, y los grupos arilo están opcionalmente sustituidos. Los grupos alquilarilo específicos son grupos fenilo sustituidos con alquilo tal como metilfenilo. Los grupos alquilarilo sustituidos incluyen grupos alquilarilo totalmente halogenados o semihalogenados, tal como grupos alquilarilo que tienen uno o más grupos alquilo y/o grupos arilo que tienen uno o más hidrógenos sustituidos con uno o más átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo y/o átomos de yodo.

Como se usa en la presente memoria, los términos “alquileno” y “grupo alquileno” se utilizan como sinónimos y se refieren a un grupo divalente derivado de un grupo alquilo de acuerdo con lo definido en la presente memoria. La presente invención incluye compuestos que tienen uno o más grupos alquileno. Los grupos alquileno en algunos compuestos funcionan como grupos de unión y/o espaciadores. Los compuestos de la presente invención pueden tener grupos alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos y/o no sustituidos.

Como se usa en la presente memoria, los términos “cicloalquileno” y “grupo cicloalquileno” se utilizan como sinónimos y se refieren a un grupo divalente derivado de un grupo cicloalquilo de acuerdo con lo definido en la presente memoria. La presente invención incluye compuestos que tienen uno o más grupos cicloalquileno. Los grupos cicloalquileno en algunos compuestos funcionan como grupos de unión y/o espaciadores. Los compuestos de la invención pueden tener grupos cicloalquileno C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquileno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y cicloalquileno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos y/o no sustituidos.

Como se usa en la presente memoria, los términos “arileno” y “grupo arileno” se utilizan como sinónimos y se refieren a un grupo divalente derivado de un grupo arilo de acuerdo con lo definido en la presente memoria. La presente invención incluye compuestos que tienen uno o más grupos arileno. En algunas realizaciones, un arileno es un grupo divalente derivado de un grupo arilo por medio de la eliminación de átomos de hidrógeno de dos átomos de carbono intra-anillo de un anillo aromático del grupo arilo. Los grupos arileno en algunos compuestos funcionan como grupos de unión y/o espaciadores. Los grupos arileno en algunos compuestos funcionan como cromóforo, fluoróforo, antena aromática, colorantes y/o grupos de imágenes. Los compuestos de la presente invención incluyen grupos arileno C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, arileno C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arileno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arileno C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos y/o no sustituidos.

Como se usa en la presente memoria, los términos “heteroarileno” y “grupo heteroarileno” se utilizan como sinónimos y se refieren a un grupo divalente derivado de un grupo heteroarilo de acuerdo con lo definido en la presente memoria. La presente invención incluye compuestos que tienen uno o más grupos heteroarileno. En algunas realizaciones, un heteroarileno es un grupo divalente derivado de un grupo heteroarilo por medio de la eliminación de átomos de hidrógeno de dos átomos de carbono intra-anillo o átomos de nitrógeno intra-anillo de un anillo heteroaromático o aromático del grupo heteroarilo. grupos heteroarileno en algunos compuestos funcionan como grupos de unión y/o espaciadores. Los grupos heteroarileno en algunos compuestos funcionan como cromóforo, antena aromática, fluoróforo, colorantes y/o grupos de imágenes. Los compuestos de la presente invención incluyen grupos heteroarileno C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, heteroarileno C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, heteroarileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y heteroarileno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos y/o no sustituidos.

Como se usa en la presente memoria, los términos “alquenileno” y “grupo alquenileno” se utilizan como sinónimos y se refieren a un grupo divalente derivado de un grupo alquenilo de acuerdo con lo definido en la presente memoria. La presente invención incluye compuestos que tienen uno o más grupos alquenileno. Los grupos alquenileno en algunos compuestos funcionan como grupos de unión y/o espaciadores. Los compuestos de la presente invención incluyen grupos alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos y/o no sustituidos.

Como se usa en la presente memoria, los términos “cicloalquenileno” y “grupo cicloalquenileno” se utilizan como sinónimos y se refieren a un grupo divalente derivado de un grupo cicloalquenilo de acuerdo con lo definido en la presente memoria. La presente invención incluye compuestos que tienen uno o más grupos cicloalquenileno. Los grupos cicloalquenileno en algunos compuestos funcionan como grupos de unión y/o espaciadores. Los compuestos de la presente invención incluyen grupos cicloalquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y cicloalquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos y/o no sustituidos.

Como se usa en la presente memoria, los términos “alquinileno” y “grupo alquinileno” se utilizan como sinónimos y se refieren a un grupo divalente derivado de un grupo alquinilo de acuerdo con lo definido en la presente memoria. La presente invención incluye compuestos que tienen uno o más grupos alquinileno. Los grupos alquinileno en algunos compuestos funcionan como grupos de unión y/o espaciadores. Los compuestos de la presente invención incluyen grupos alquinileno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y alquinileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos y/o no sustituidos.

Como se usa en la presente memoria, el término “halo” se refiere a un grupo halógeno tal como un fluoro (-F), cloro (-Cl), bromo (Br) o yodo (-I).

El término “heterocíclico” se refiere a estructuras de anillo que contienen al menos otro tipo de átomo, además del carbono, en el anillo. Los ejemplos de tales heteroátomos incluyen nitrógeno, oxígeno y azufre. Los anillos heterocíclicos incluyen anillos alicíclicos heterocíclicos y anillos aromáticos heterocíclicos. Los ejemplos de anillos heterocíclicos incluyen, pero no se limitan a, pirrolidinilo, piperidilo, imidazolidinilo, tetrahidrofurilo, tetrahidrotienilo, furilo, tienilo, piridilo, quinolilo, isoquinolilo, piridazinilo, pirazinilo, indolilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo,

piridinilo, benzoxadiazolilo, benzotiadiazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Los átomos de anillos heterocíclicos pueden estar unidos a un amplio intervalo de otros átomos y grupos funcionales, por ejemplo, proporcionados como sustituyentes.

5 El término “carbocíclico” se refiere a estructuras de anillo que contienen solamente átomos de carbono en el anillo. Los átomos de carbono de anillos carbocíclicos pueden estar unidos a un amplio intervalo de otros átomos y grupos funcionales, por ejemplo, proporcionadas como sustituyentes.

El término “anillo alicíclico” se refiere a un anillo, o una pluralidad de anillos fusionados, que no es un anillo aromático. Los anillos alicíclicos incluyen tanto anillos carbocíclicos como heterocíclicos.

10 El término “anillo aromático” se refiere a un anillo, o una pluralidad de anillos fusionados, que incluye al menos un grupo de anillo aromático. El término “anillo aromático” incluye anillos aromáticos que comprenden carbono, hidrógeno y heteroátomos. El anillo aromático incluye anillos aromáticos carbocíclicos y heterocíclicos. Los anillos aromáticos son componentes de grupos arilo.

El término “anillo fusionado” o “estructura de anillo fusionado” se refiere a una pluralidad de anillos alicíclicos y/o aromáticos proporcionados en una configuración de anillo fusionado, tal como anillos fusionados que comparten al menos dos átomos y/o heteroátomos de carbono del intra-anillo.

15 Como se usa en la presente memoria, el término “alcoxilquilo” se refiere a un sustituyente de la fórmula alquil-O-alquilo.

Como se usa en la presente memoria, el término “polihidroxicilquilo” se refiere a un sustituyente que tiene de 2 a 12 átomos de carbono y de 2 a 5 grupos hidroxilo, tales como el residuo 2,3-dihidroxi-propilo, 2,3,4-trihidroxi-butilo o 2,3,4, 5-tetrahidroxipentilo.

20 Como se usa en la presente memoria, el término “polialcoxicilquilo” se refiere a un sustituyente de la fórmula alquil-(alcoxi)n-alcoxi en la que n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 4, y más preferentemente para algunas realizaciones de 1 a 3.

25 Con respecto a cualquiera de los grupos descritos en la presente memoria que contienen uno o más sustituyentes, se entiende que tales grupos no contienen ninguna sustitución o patrones de sustitución que sean estéricamente poco prácticos y/o sintéticamente no factibles. Además, los compuestos de la presente invención incluyen todos los isómeros estereoquímicos que surgen de la sustitución de estos compuestos. La sustitución opcional de grupos alquilo incluye la sustitución con uno o más grupos alquenoilo, grupos arilo o ambos, en los que los grupos alquenoilo o grupos arilo están opcionalmente sustituidos. La sustitución opcional de grupos alquenoilo incluye la sustitución con uno o más grupos alquilo, grupos arilo, o ambos, en los que los grupos alquilo o grupos arilo están opcionalmente sustituidos. La sustitución opcional de grupos arilo incluye la sustitución del anillo de arilo con uno o más grupos alquilo, grupos alquenoilo, o ambos, en los que los grupos alquilo o grupos alquenoilo están opcionalmente sustituidos.

30 Los sustituyentes opcionales para cualquier grupo alquilo, alquenoilo y el grupo arilo incluyen la sustitución con uno o más de los siguientes sustituyentes, entre otros:

halógeno, que incluye flúor, cloro, bromo o yodo;

35 pseudohaluros, que incluyen -CN, -OCN (cianato), -NCO (isocianato), -SCN (tiocianato) y -NCS (isotiocianato);

-COOR, en el que R es un hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y, de manera más específica, en el que R es un metilo, etilo, propilo, butilo, o un grupo fenilo, todos los cuales están opcionalmente sustituidos;

-COR, en el que R es un hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y, de manera más específica, en el que R es un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, todos los cuales están opcionalmente sustituidos;

40 -CON(R)<sub>2</sub>, en el que cada R, de manera independiente uno de otro R, es un hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y, de manera más específica, en el que R es un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, todos los cuales están opcionalmente sustituidos; y en el que R y R pueden formar un anillo que puede contener uno o más dobles enlaces y puede contener uno o más átomos de carbono;

45 -OCON(R)<sub>2</sub>, en el que cada R, de manera independiente uno de otro R, es un hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y, de manera más específica, en el que R es un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, todos los cuales están opcionalmente sustituidos; y en el que R y R pueden formar un anillo que puede contener uno o más dobles enlaces y puede contener uno o más átomos de carbono;

50 -N(R)<sub>2</sub>, en el que cada R, de manera independiente uno de otro R, es un hidrógeno, o un grupo alquilo, o un grupo acilo o un grupo arilo y, de manera más específica, en el que R es un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo o acetilo, todos los cuales están opcionalmente sustituidos; y en el que R y R pueden formar un anillo que puede contener uno o más dobles enlaces y puede contener uno o más átomos de carbono;

-SR, en el que R es hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y, de manera más específica, en el que R es

hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, que están opcionalmente sustituidos;

-SO<sub>2</sub>R, o -SOR, en el que R es un grupo alquilo o un grupo arilo y, de manera más específica, en el que R es un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, todos los cuales están opcionalmente sustituidos;

-OCOOR, en el que R es un grupo alquilo o un grupo arilo;

5 -SO<sub>2</sub>N(R)<sub>2</sub>, en el que cada R, de manera independiente uno de otro R, es un hidrógeno, o un grupo alquilo, o un grupo arilo todos los cuales están opcionalmente sustituidos y en el que R y R pueden formar un anillo que puede contener uno o más dobles enlaces y puede contener uno o más átomos de carbono;

10 -OR, en el que R es H, un grupo alquilo, un grupo arilo, o un grupo acilo todos los cuales están opcionalmente sustituidos. En un ejemplo particular, R puede ser un acilo que da -OCOR" en el que R" es un hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y, de manera más específica, en el que R" es un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo todos los cuales están opcionalmente sustituidos.

15 Los grupos alquilo sustituidos específicos incluyen grupos haloalquilo, en particular grupos trihalometilo y de manera específica grupos trifluorometilo. Los grupos arilo sustituidos específicos incluyen grupos fenilo mono, di, tri, tetra y penta-sustituidos; grupos naftaleno mono, di, tri, tetra, penta, hexa y hepta-halo-sustituidos; grupos fenilo 3- o 4-halo-sustituidos, grupos fenilo 3- o 4-sustituidos con alquilo, grupos fenilo 3- o 4-alcoxi-sustituidos, grupos fenilo 3- o 4-RCO-sustituidos, grupos naftaleno 5 o 6-halo-sustituidos. De manera más específica, los grupos arilo sustituidos incluyen grupos acetilfenilo, en particular grupos 4-acetilfenilo; grupos fluorofenilo, en particular grupos 3-fluorofenilo y 4-fluorofenilo; grupos clorofenilo, en particular grupos 3-clorofenilo y 4-clorofenilo; grupos metilfenilo, en particular grupos 4-metilfenilo; y grupos metoxifenilo, en particular grupos 4-metoxifenilo;

20 Con respecto a cualquiera de los grupos anteriores que contienen uno o más sustituyentes, se entiende que tales grupos no contienen ninguna sustitución o patrones de sustitución que sean estéricamente poco prácticos y/o sintéticamente no factibles. Además, los compuestos de la presente invención incluyen todos los isómeros estereoquímicos que surgen de la sustitución de estos compuestos.

La presente invención se puede entender de manera adicional por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

25 **Ejemplo 1: Propiedades de las formulaciones seleccionadas y procedimientos de prueba**

La Tabla 1 proporciona formulaciones de ejemplo que se midieron como con un módulo en el intervalo de 800 MPa a 2000 MPa, una resistencia a la tracción de 20 MPa a 55 MPa, un alargamiento en el límite elástico mayor que 4% y un alargamiento en la rotura mayor que 40% (proporciones de composición en peso):

Tabla 1:

Formulación	Composición
Exo 10/CEA/NVP	30/50/20
Exo 10/PETMP:TATATO	30/70 (2:1,1)
Exo 10/CEA/NVP	20/70/10
CN3211/CEA/NVP	20/60/20

30

La Tabla 2 proporciona formulaciones de ejemplos que se midieron como con un módulo en el intervalo de 800 MPa a 2000 MPa, una resistencia a la tracción de 20 MPa a 55 mPa, un alargamiento en el límite elástico mayor que 4% y un alargamiento en la rotura de 30% a 40% (proporciones de composición en peso):

Tabla 2:

Formulación	Composición
Exo 108/NVP/CEA	33/33/33
Exo 108/CEA/SR833S	30/50/20
CN991/NVP/CEA	20/40/40
CN991/NVP/CN9782	30/60/10
Exo 108/IBOA/NVP	20/20/60

CN3211/CEA/IPDI-UDMA	20/60/20
CN3211/CEA/SR833S	20/60/20

Protocolos

- 5 El protocolo de mezcla es de la siguiente manera. Todas las formulaciones se mezclaron con un Flacktek Speedmixer™ (1,5 minutos a 2700 rpm) y contenían 0,5% en peso de TPO-L como el fotoiniciador.

El protocolo de curado estaba de acuerdo con lo presentado a continuación. Las muestras se curaron en moldes de hueso de perro, de 1 mm de espesor, 6 mm de ancho y de 12 o 35 mm de longitud. Las muestras se curaron con una luz LED de 395 nm a una intensidad de 10 mW/cm<sup>2</sup> durante 45 segundos o con una luz Heraeus NobleCure de 385 nm a una intensidad de 80 mW/cm<sup>2</sup> durante 15 segundos.

- 10 El protocolo de propiedades de tracción estaba de acuerdo con lo presentado a continuación. Las propiedades de tracción se midieron con un Sistema de Pruebas de Materiales TestResources. La velocidad de cruceta fue de 2,5 mm/min. Los huesos de perro tenían 35 mm de longitud para la evaluación de las propiedades mecánicas de las Tablas 1 y 2.

Tabla 3: Monómeros y Oligómeros de Acrilato

Código de Producto	Nombre Químico/Clasificación	Viscosidad (cP)
SR 833S	Triciclodecano-dimetanol diacrilato	130 a 25 °C
SR 368D	Tris (2-hidroxi etil) isocianurato triacrilato	330 a 25 °C
SR 368	Tris (2-hidroxi etil) isocianurato triacrilato	
CN 991	Oligómero de diacrilato de uretano alifático	600 a 60 °C
CN 9782	Oligómero de diacrilato de uretano aromático	42000 a 60 °C
CN 3211	Oligómero de acrilato de uretano alifático	27500 a 25 °C
CN 9009	Acrilato de uretano	
PU 3201NT	Metacrilato trifuncional alifático	15000 a 25 °C
PE 210	Acrilato Epoxi Bisfenol A	5000 a 60 °C
TPGDA	Diacrilato de tripropilenglicol	15 a 20 a 25 °C
PU340	Acrilato trifuncional alifático	70000 a 25 °C
ME 2110	Acrilato de epoxi modificado	4000 a 65 °C
Exo 10	Dimetacrilato de uretano	816000 a 25 °C
Exo 108	Dimetacrilato de uretano	176000 a 25 °C
IPDI-UDMA	Dimetacrilato de Uretano de Isoforona	
UDMA	Dimetacrilato de uretano	

Tabla 4: Monómeros Adicionales

Código de Producto	Nombre Químico/Clasificación	Viscosidad (cP)
IBOA	Acrilato de isobornilo	7 a 25 °C
IBOMA	Metacrilato de isobornilo	
M1130	Trimetilacrilato de ciclohexilo	1-10 a 25 °C
M151	Metacrilato de tetrahidrofurfurilo	10 a 25 °C
NVP	1-vinil-2-pirrolidinona	2 a 20 °C
SR833S	Triciclodecano-dimetanol diacrilato	130 a 25 °C
TATATO	1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6(1 <i>H</i> , 3 <i>H</i> , 5 <i>H</i> )-triona	
PETMP	Tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol	
CEA	$\beta$ -carboxietilacrilato	73 a 25 °C

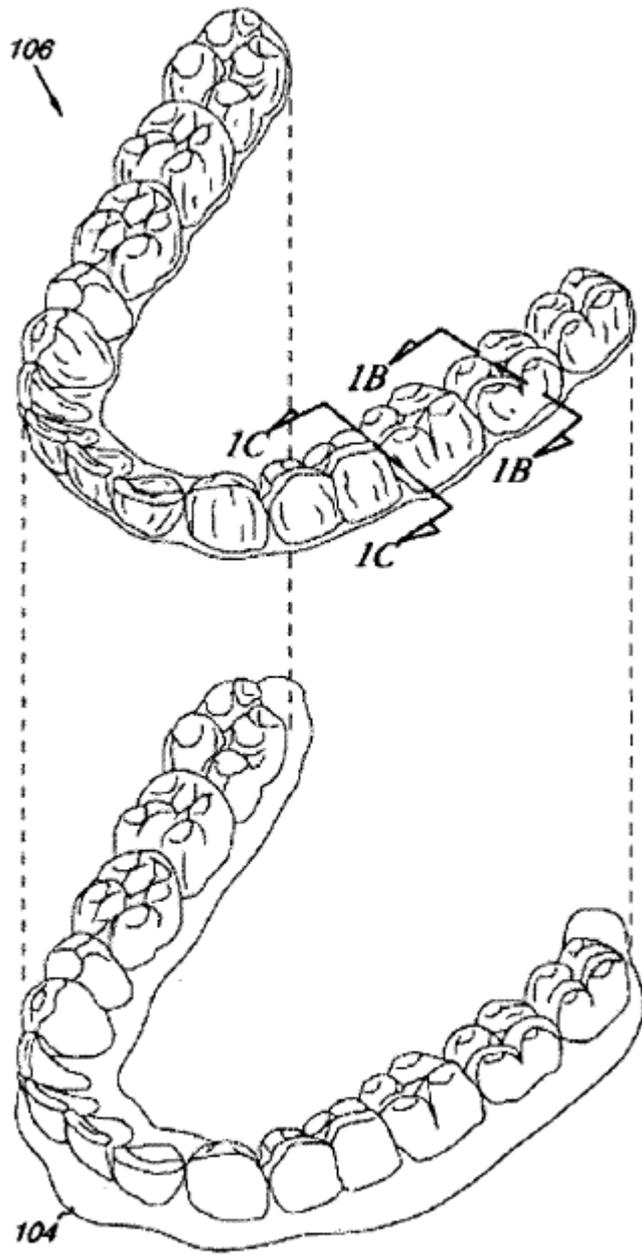
**Ejemplo 2: Impresión 3D**

5 Para la impresión 3D, se formularon muestras con bloqueador de UV de 0,1 o 0,08% en peso (OB+, Mayzo, Suwanee, GA) y 2 o 0,5% en peso de fotoiniciador. Una impresora 3D Auto Desk Ember (DLP SLA) se utilizó con un proyector LED de 405 nm y una placa de desarrollo con unas dimensiones de 64 mm por 40 mm. El espesor de capa era de 25  $\mu$ m y el tiempo de exposición fue de 4 segundos/capa. Después de la impresión, las piezas se enjuagaron con metanol y se curaron posteriormente con luz Heraeus NobleCure de 385 nm durante 30 minutos.

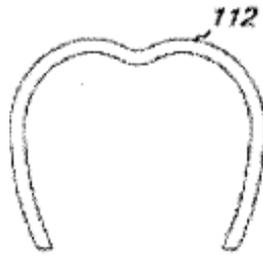
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un polímero reticulado para uso en un aparato de ortodoncia, el polímero reticulado tiene un módulo de tracción de 800 MPa a 2000 MPa, una resistencia a la tracción en el límite elástico de 20 MPa a 55 MPa, un alargamiento en el límite elástico mayor que 4% y un alargamiento en la rotura mayor que 30%, de acuerdo con lo medido por el procedimiento desvelado en la descripción;  
 en el que el polímero reticulado comprende una primera unidad de repetición derivada de un oligómero de (met)acrilato de uretano y una segunda unidad de repetición derivada de un monómero de vinilo o tiol en la que al menos uno del oligómero de (met)acrilato de uretano, el monómero de vinilo y el monómero de tiol comprende al menos dos grupos polimerizables.
- 10 2. El polímero reticulado de la reivindicación 1, en el que el alargamiento en el límite elástico es mayor que 4% y menor o igual que 10%.
3. El polímero reticulado de la reivindicación 1, en el que el alargamiento en la rotura es mayor que 40%.
4. El polímero reticulado de la reivindicación 3, en el que el alargamiento en la rotura es mayor que 40% y menor o igual que 250%.
- 15 5. El polímero reticulado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que a 37 °C y 100% de humedad relativa la carga restante es mayor que 10% de la carga inicial a las 24 horas.
6. El polímero reticulado de la reivindicación 1, en el que la cantidad de la primera unidad de repetición es de 25 a 50% en peso y la cantidad de la segunda unidad de repetición es de 50 a 75% en peso, la cantidad total de la primera unidad de repetición y la segunda unidad de repetición es mayor o igual que 70% en peso.
- 20 7. El polímero reticulado de la reivindicación 1, en el que el oligómero de (met)acrilato de uretano se selecciona del grupo que consiste en un oligómero de dimetacrilato de uretano, un oligómero de dimetacrilato de uretano de isoforona, un oligómero de diacrilato de uretano y un oligómero de triacrilato de uretano.
8. El polímero reticulado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la segunda unidad de repetición se deriva de un monómero de acrilato.
- 25 9. El polímero reticulado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero reticulado comprende una primera unidad de repetición derivada de un primer oligómero de (met)acrilato de uretano, una segunda unidad de repetición derivada de un primer monómero de vinilo o tiol que no incluye un enlace de uretano y una tercera unidad de repetición derivada de un segundo oligómero de (met)acrilato de uretano o de un segundo monómero de vinilo o tiol que no incluye un enlace de uretano, en el que al menos uno del oligómero de (met)acrilato de uretano y el monómero de vinilo o tiol comprende al menos dos grupos polimerizables.
- 30 10. Un procedimiento de fabricación de un aparato de ortodoncia, el procedimiento comprende: proporcionar una composición líquida polimerizable ligera que comprende:  
 un primer componente polimerizable, en el que el primer componente polimerizable es un oligómero de (met)acrilato de uretano;  
 un segundo componente polimerizable, en el que el segundo componente polimerizable es un monómero de vinilo, o monómero de tiol, y  
 un fotoiniciador;  
 en el que al menos uno del primero y el segundo componente polimerizable comprende al menos dos grupos polimerizables; y  
 fabricar el polímero reticulado por una técnica de fabricación directa.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho primer componente polimerizable se selecciona del grupo que consiste en: un oligómero de dimetacrilato de uretano, un oligómero de dimetacrilato de uretano de isoforona, un oligómero de diacrilato de uretano y un oligómero de triacrilato de uretano.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho primer componente polimerizable es dimetacrilato de uretano (UDMA).
13. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el primer componente polimerizable es un oligómero de dimetacrilato de uretano, un oligómero de dimetacrilato de uretano de isoforona, un oligómero de diacrilato de uretano o un oligómero de triacrilato de uretano.
- 50 14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que dicha composición líquida polimerizable ligera tiene una viscosidad menor que 4 Pa·s a 25 °C.

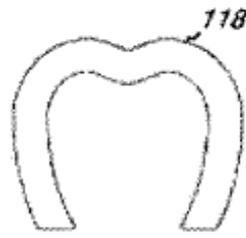
15. Un aparato de ortodoncia que comprende el polímero reticulado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.



*Fig. 1A*



*Fig. 1B*



*Fig. 1C*