

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 792 224**

51) Int. Cl.:

**C08F 220/18** (2006.01) **C08L 51/06** (2006.01)  
**C08F 2/50** (2006.01) **A61C 13/00** (2006.01)  
**C08F 265/06** (2006.01)  
**C08L 33/04** (2006.01)  
**A61K 6/083** (2006.01)  
**A61K 6/00** (2010.01)  
**C08F 2/48** (2006.01)  
**C08F 290/06** (2006.01)  
**C08L 51/08** (2006.01)  
**C08F 220/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2014 PCT/US2014/036975**  
 87) Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14172716**  
 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2014 E 14784578 (8)**  
 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2986654**

54) Título: **Composiciones de resina fotocurable y método de utilización de las mismas en impresión tridimensional para fabricar dientes artificiales y base de dentadura postiza**

30) Prioridad:

**18.04.2013 US 201313865907**  
**13.01.2014 US 201461926834 P**  
**25.04.2014 US 201414262495**

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.11.2020**

73) Titular/es:

**DENTCA, INC. (100.0%)**  
**357 Van Ness Way, Suite 250**  
**Torrance, CA 90501, US**

72) Inventor/es:

**LEE, JAE, SIK**

74) Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

**Observaciones:**

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

ES 2 792 224 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

Composiciones de resina fotocurable y método de utilización de las mismas en impresión tridimensional para fabricar dientes artificiales y base de dentadura postiza

5

### Campo de invención

La presente invención se refiere a composiciones de resina fotocurable de tipo líquido utilizadas para impresión tridimensional (3D) y a la utilización de dichas composiciones para producir un diente o dientes artificiales y una base de dentadura postiza mediante un procedimiento de impresión 3D. En particular, la presente divulgación se refiere a composiciones dentales que presentan una baja viscosidad a una temperatura de alimentación y una velocidad de curado apropiada, una baja contracción, una excelente biocompatibilidad y unas propiedades mecánicas superiores. Tales composiciones se utilizan en impresión 3D para fabricar dentaduras postizas que presentan una base de dentadura postiza característica y un conjunto de dientes artificiales.

10

15

### Descripción de la técnica relacionada

En los últimos años, se han utilizado tecnologías de impresión tridimensional para producir un gran número de artículos en un corto periodo de tiempo. Existen varios modos de construir artículos tridimensionales utilizando materiales fotocurables. Una de las tecnologías más eficaces para la impresión 3D es un método de procesamiento de luz digital (DLP) o estereolitografía (SLA). En una impresora 3D que utiliza el método de DLP o SLA, el material fotocurable, que está en forma líquida, se estratifica sobre una cuba o se extiende sobre una lámina, y un área o superficie predeterminada del material fotocurable se expone a luz ultravioleta-visible (UV/vis) que se controla mediante un dispositivo de microespejos digital o un espejo rotatorio. En el método de DLP, se disponen capas adicionales de manera repetida y continua y cada capa se cura hasta que se forma un artículo 3D deseado. El método de SLA es diferente del método de DLP en que el material líquido se solidifica mediante una línea de haz de radiación. Incluso para la impresora 3D que utiliza un método de múltiples chorros, el material asimismo puede estar en forma líquida en el momento de lanzar los chorros. Por tanto, la mayoría de las resinas fotocurables para los métodos de impresión 3D están en forma líquida, teniendo baja viscosidad y una velocidad de curado que son apropiadas para impresoras 3D.

20

25

30

Puede utilizarse un sistema de impresión por chorro de tinta para cargar e imprimir varios materiales a la vez. La resolución de los sistemas de impresión por chorro de tinta se controla mediante el tamaño de la boquilla y el material debe presentar una viscosidad que sea suficientemente baja como para pasar a través de la boquilla y para permitir el rápido curado del mismo antes de que se extienda una nueva capa sobre la capa curada. En cambio, la resolución del método de procesamiento de luz digital depende en general de la viscosidad de los materiales fotocurables y puede controlarse por el espesor de las capas formadas. Además, el método de procesamiento de luz digital requiere una barra de soporte en lugar del material de soporte requerido en el método de impresión por chorro de tinta, de manera que el número de materiales de carga se limita a solo un material. Por ejemplo, las patentes US nº 7.183.335 y 7.300.619 dan a conocer una composición para su utilización en impresión tridimensional de tipo de chorro de tinta. Según el método de impresión dado a conocer en estos documentos de patente, pueden cargarse juntos varios materiales y puede lograrse una alta resolución en un tiempo de funcionamiento mínimo. Sin embargo, la mayoría de las composiciones para la impresión de tipo de chorro de tinta dadas a conocer en estos documentos de patente se componen de componentes de tipo acrilato que no son adecuados para su utilización en dentaduras postizas.

35

40

45

Las composiciones o mezclas dentales convencionales reaccionan lentamente y presentan alta viscosidad. Por ejemplo, se han utilizado materiales de (met)acrilato, tal como metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de etilo, y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) de alto peso molecular como materiales para fabricar dientes artificiales y resina de base de dentadura postiza porque son baratos y presentan buena transparencia, excelente moldeabilidad y buenas propiedades físicas. En general, el monómero de MMA presenta una reactividad más lenta que un monómero de acrilato y presenta un olor característico, mientras que cuando el PMMA de alto peso molecular o el copolímero de PMMA se mezcla con MMA, la mezcla está en un estado de masilla y el curado lleva mucho tiempo. Por tanto, las composiciones dentales convencionales no pueden aplicarse a un método de impresión 3D debido a su lenta reactividad y al estado de masilla.

50

55

Por tanto, existe la necesidad de composiciones de resina líquida fotocurable sencillas y fáciles que se formulen para ser adecuadas para la construcción de bases de dentadura postiza y dientes artificiales utilizando un método de impresión 3D. Preferentemente, las composiciones de resina líquida fotocurable que van a utilizarse en la impresión 3D presentan baja viscosidad, una velocidad de curado apropiada, contracción mínima y excelentes propiedades mecánicas.

60

### Sumario de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de una composición para impresión tridimensional tal como se menciona en las reivindicaciones 1 o 7.

65

Se describen unas composiciones líquidas fotocurables y tecnología de impresión tridimensional. Las composiciones líquidas fotocurables pueden utilizarse para fabricar dientes artificiales y base de dentadura postiza. Las composiciones de la invención presentan viscosidad y velocidad de curado adecuadas para la impresión tridimensional, proporcionando propiedades mecánicas apropiadas deseadas para la base de dentadura postiza y los dientes artificiales. Las composiciones de la invención asimismo permiten un tiempo de funcionamiento eficaz para fabricar dentaduras postizas.

Según una forma de realización ejemplificativa de la presente invención, la utilización de una composición para impresión tridimensional incluye una mezcla viscosa curable por luz que incluye el 0-50% en peso de un poli(metacrilato de metilo)/metacrilato de metilo; el 5-20% en peso de por lo menos un tipo de (met)acrilato alifático multifuncional; el 5-40% en peso de por lo menos un tipo de oligómero de (met)acrilato de uretano alifático; el 25-65% en peso de por lo menos un tipo de dimetacrilato de bisfenol-A difuncional; del 0.1 al 5% en peso de por lo menos un tipo de un fotoiniciador; del 0.05 al 2% en peso de por lo menos un tipo de estabilizador de luz; y del 0.1 al 3% en peso de pigmento de color basado en el peso total de la composición.

Según otra forma de realización ejemplificativa de la presente invención, la utilización de una composición para impresión tridimensional incluye una mezcla viscosa curable por luz que incluye el 0-25% en peso de un poli(metacrilato de metilo)/metacrilato de metilo; el 5-15% en peso de por lo menos un tipo de (met)acrilato alifático multifuncional; el 5-35% en peso de por lo menos un tipo de oligómero de (met)acrilato de uretano alifático; el 30-60% en peso de por lo menos un tipo de dimetacrilato de bisfenol-A difuncional; del 0.1 al 3.5% en peso de por lo menos un tipo de un fotoiniciador; del 0.05 al 1% en peso de por lo menos un tipo de estabilizador de luz; y del 0.1 al 2% en peso de pigmento de color basado en el peso total de la composición.

Según la presente divulgación, un método de imprimir una dentadura postiza utilizando una composición que incluye una mezcla viscosa curable por luz, en el que la mezcla viscosa curable por luz incluye disolución de poli(metacrilato de metilo)/metacrilato de metilo, metacrilato multifuncional, dimetacrilato de uretano, dimetacrilato de bisfenol-A difuncional, un iniciador de fotopolimerización por luz, un colorante y por lo menos un tipo de estabilizador, incluye apilar capas de la mezcla curable por luz; y curar las capas apiladas una por una utilizando una impresora tridimensional.

#### Descripción detallada

La presente invención se refiere a la utilización de composiciones fotocurables para producir dientes artificiales y base de dentadura postiza utilizando un sistema de impresión 3D. En general, una composición de resina líquida fotocurable según una forma de realización de la presente invención incluye un polímero de poli(metacrilato de metilo) que presenta un alto peso molecular y otros componentes de metacrilato para proporcionar baja viscosidad con una velocidad de curado apropiada para fabricar por lo menos una base de dentadura postiza o dientes artificiales utilizando una tecnología de impresión 3D.

Para preparar una disolución miscible con una mezcla de (met)acrilato monomérico y oligomérico y proporcionar buenas propiedades mecánicas, se disuelve un polímero de poli(metacrilato de metilo) de alto peso molecular en monómero de metacrilato de metilo. El peso molecular del polímero de poli(metacrilato de metilo) puede ser de desde aproximadamente 10,000 g/mol hasta aproximadamente 400,000 g/mol. La cantidad de poli(metacrilato de metilo) en el monómero de metacrilato de metilo puede ser de desde aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 45% en peso. Si el peso molecular del poli(metacrilato de metilo) es inferior a 10,000 g/mol, las propiedades mecánicas del producto curado pueden ser deficientes. Si el peso molecular del poli(metacrilato de metilo) es mayor de 400,000 g/mol, la cantidad del poli(metacrilato de metilo) en la disolución de monómero de metacrilato de metilo debe ser mayor del 15%. De otro modo, las propiedades mecánicas del producto curado pueden ser deficientes. Si se añade al monómero más del 40% en peso de poli(metacrilato de metilo) que presenta más de 400,000 g/mol, puede ser demasiado difícil de manejar porque una mezcla de este tipo sería demasiado viscosa. Además, puesto que el polímero de poli(metacrilato de metilo) puede no disolverse bien en otros componentes, el polímero de poli(metacrilato de metilo) debe disolverse primero en el monómero de metacrilato de metilo y luego, el polímero de poli(metacrilato de metilo) disuelto puede mezclarse adicionalmente con otros componentes con el fin de obtener una mezcla homogénea.

En la composición convencional utilizada para la preparación de una base de dentadura postiza, se mezcla un polímero de PMMA de tipo polvo o perla con monómero de metacrilato de metilo y la razón entre el polvo y el líquido de monómero es de aproximadamente 2:1. Una vez que se genera una mezcla, la mezcla está en un estado similar a pasta o se convierte en un material viscoso muy espeso. Puesto que es difícil utilizar un material en un estado similar a pasta o masilla en un sistema de impresión 3D, la composición convencional, es decir, la mezcla descrita anteriormente del polímero de PMMA y monómero de metacrilato de metilo, no puede utilizarse en impresión 3D. Por tanto, el polímero de PMMA debe disolverse primero en el monómero para que esté en un estado líquido.

La viscosidad de la disolución de PMMA/MMA es inferior a 10000 centipoises (cps) a temperatura ambiente. Opcionalmente, el diluyente de metacrilato multifuncionalizado (B) que presenta baja viscosidad puede añadirse primero a la disolución de poli(metacrilato de metilo)/metacrilato de metilo para obtener una mezcla de baja viscosidad.

En una forma de realización de ejemplo de la presente invención, puede utilizarse cualquier tipo de metacrilatos que presenten una funcionalidad de dos o más como componente en la composición utilizada para la preparación de una base de dentadura postiza y dientes artificiales. El monómero polifuncional sirve para potenciar la velocidad de curado, ajustar la viscosidad y mejorar la tenacidad y la adhesión entre los dientes artificiales y la base de dentadura postiza.

Los ejemplos de metacrilatos monoméricos multifuncionales incluyen dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, 2,2-bis[4-(metacriloxietoxi)fenil]propano, dimetacrilato triciclohexanodimetanol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, 2-hidroxi-1-3-dimetacriloxipropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetrametacrilato de ditrimetilolpropano, trimetacrilato de tris(2-hidroxiethyl)isocianurato, pentametacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol etoxilado, trimetacrilato de glicerilo propoxilado, trimetacrilato de trimetilolpropano propoxilado y dendrímero de poliéster. Estos compuestos se conocen y están disponibles comercialmente.

En una forma de realización de ejemplo de la presente invención, el (met)acrilato de uretano como componente (C) puede prepararse de manera conocida, por ejemplo, haciendo reaccionar un diisocianato con un poliéster o poliéter polioliol para producir un uretano terminado en isocianato, seguido por hacer reaccionar con (met)acrilatos terminados en hidroxilo. La acrilación proporciona insaturación o los grupos (C=C) del oligómero. El (met)acrilato de uretano incluye además acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos y la cadena alifática o aromática puede unirse mediante grupos éter o éster o una combinación de los mismos.

Los (met)acrilatos de uretano asimismo están disponibles comercialmente con el nombre comercial PHOTOMER de Cognis, GENOMER de Rahn, DOUBLEMER de Doble Bond Chemical Inc., y CN1963, CN1964 de Sartomer Company.

Como el dimetacrilato de bisfenol A difuncional (D), asimismo conocido como dimetacrilato de bisfenol-A monomérico que presenta una bifuncionalidad, proporciona excelentes propiedades mecánicas, una alta temperatura de transición vítrea y una rápida velocidad de curado, puede utilizarse en las composiciones identificadas anteriormente utilizadas para la preparación de la base de dentadura postiza y el diente artificial. Debe apreciarse que el término "bisfenol-A" se utiliza comúnmente en la técnica para indicar el compuesto químico 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

Uno de los dimetacrilatos dentales de reticulación más populares es "bis-GMA" desarrollado por R.L. Bowen hace aproximadamente 40 años. Asimismo debe apreciarse que el término "bis-GMA" se utiliza comúnmente para indicar el compuesto químico 2,2-bis(4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)-fenil)propano, denominado de otro modo "éster de metacrilato de diglicidilo de bisfenol-A" o "diglicidil éter de bisfenol-A" en el campo dental.

El dimetacrilato de tipo bis-GMA es superior a otros dimetacrilatos debido a su peso molecular y rigidez relativamente altos, estructura molecular parcialmente aromática, baja contracción de polimerización, rápido endurecimiento, baja volatilidad, alto índice de refracción, buena propiedad de adhesión y excelentes propiedades mecánicas de las resinas curadas. Los ejemplos de dimetacrilato de bisfenol A incluyen dimetacrilato de bisfenol A etoxilado que presenta grupos etoxilo (de 2 moles a 10 moles) y dimetacrilato de bisfenol A hidrogenado.

Los compuestos tales como el dimetacrilato de bisfenol A se conocen y están disponibles comercialmente. Por ejemplo, la empresa Sartomer proporciona tales compuestos con los nombres de producto SR348, SR540, SR542, SR480 y SR541. Otras empresas tales como Rahn proporcionan tales compuestos con los nombres comerciales MIRAMER y GENOMER, y Cognis asimismo proporciona tales compuestos con el nombre comercial PHOTOMER.

Una composición utilizada para impresión tridimensional según una forma de realización de la presente invención incluye un fotoiniciador (E) que funciona para generar radicales mediante luz UV/Vis para iniciar la reticulación de hidrocarburos insaturados. Los ejemplos representativos del fotoiniciador incluyen óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (IRGACURE 819), 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina (TPO), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano (DAROCUR 1173), benzofenona (BP) y similares, y se utiliza en una cantidad que oscila desde 0.

Según otra forma de realización de la presente invención, la composición utilizada para impresión tridimensional asimismo puede incluir uno o más estabilizadores (F). Los estabilizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, 4-metoxifenol, hidroxitoluen(2,6-di-t-butil-4-metilfenol) butilado, fenotiazina, tiodipropionato de bis-tridecilo y aminas impedidas.

Según aún otra forma de realización de la presente invención, la composición utilizada para impresión tridimensional puede incluir opcionalmente una composición de pigmento que incluye un pigmento o combinación de pigmentos para proporcionar colores deseados. Asimismo puede utilizarse una combinación de pigmentos y colorantes. Por ejemplo, la cantidad de la combinación de pigmentos puede ser inferior a 3% en peso, preferentemente inferior a 2% en peso, basado en el peso total de la composición.

Según aún otra forma de realización de la presente invención, la composición utilizada para impresión tridimensional puede contener cargas inorgánicas. Los ejemplos de material de carga inorgánica incluyen sílice fundida, sílice sintética, silicato de alúmina, sílice amorfa, vidrio cerámico, vidrio de sosa, vidrio de borosilicato de litio, vidrio de bario, vidrio de estroncio, vidrio de cinc, vidrio de borosilicato de fluoroaluminio, vidrio de borosilicato, cuarzo cristalino y una mezcla de los mismos. La partícula de carga inorgánica puede incluir partículas de sílice que presentan un diámetro medio inferior a aproximadamente 300 nm, preferentemente inferior a aproximadamente 200 nm. Las partículas de sílice utilizadas en la composición son de manera preferida sustancialmente esféricas y sustancialmente no porosas.

Además, en la composición puede utilizarse la carga inorgánica que incluye partículas finas a base de sílice y recubrimientos de un óxido que cubren las superficies de las partículas finas a base de sílice. El óxido puede contener un átomo de circonio, un átomo de silicio y un átomo de oxígeno para proporcionar una transparencia excelente.

Las sílices nanodimensionadas adecuadas están disponibles comercialmente a partir de DeGussa AG, (Hanau, Alemania) con el nombre de producto AEROSIL OX-50, -130, -150 y -200 o de Cabot Corp (Tuscola, IL) con el nombre de producto CAB-O-SIL M5.

En la carga, las capas de recubrimiento de óxido de las partículas finas pueden funcionalizarse utilizando componentes reactivos y esta funcionalización de las partículas finas se denomina modificación de superficie o tratamiento de superficie. La modificación de superficie o tratamiento de superficie proporciona reactividad a las cargas que participan en una reacción química y/o dispersión homogénea en un sistema de combinación. Las partículas de sílice nanodimensionadas modificadas en superficie proporcionan dispersión estable en la disolución antes de que se utilice la composición, ya que las partículas no se agregan y no se depositan después de reposar durante un determinado periodo de tiempo a temperatura ambiente. Las partículas modificadas en superficie se dispersan bien en la composición fotocurable y, por tanto, ayudan a lograr una composición sustancialmente homogénea.

Las partículas de sílice modificadas en superficie según una forma de realización de ejemplo de la presente invención se tratan preferentemente con un agente de tratamiento de superficie compatible con resina. Por ejemplo, el tratamiento de superficie o los agentes de modificación de superficie preferidos incluyen agentes de tratamiento de silano.

Cuando una superficie de la partícula de sílice se modifica o se recubre con los agentes de tratamiento de silano que presentan grupos funcionales tales como un grupo acrílico o un grupo metacrílico que pueden participar en la reacción de polimerización en una composición de metacrilato, la partícula de sílice se denomina partícula tratada con silano funcionalizada. Si la superficie de la partícula de sílice no se modifica ni se recubre, la partícula de sílice se denomina sílice tratada con silano no funcionalizada.

Los ejemplos de los agentes de silano de modificación de superficie incluyen metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metiltrietoxisilano, dimetildietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, trimetilclorosilano, viniltriclorosilano, trimetilbromosilano, dietilsilano y agentes similares.

Entre estos, un agente de modificación de superficie que presenta un grupo funcional que puede hacerse reaccionar en la polimerización durante el curado puede incluir, por ejemplo,  $\omega$ -metacriloxialquiltrimetoxisilano que presenta de 3 a 15 átomos de carbono entre un grupo metacriloxilo y un átomo de silicio,  $\omega$ -metacriloxialquiltrietoxisilano que presenta de 3 de 15 átomos de carbono entre un grupo metacriloxilo y un átomo de silicio, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltriacetoxisilano y  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano. Un agente de tratamiento de silano más preferido incluye 3-metacriloxilpropiltrimetoxisilano, 8-metacriloiloxioctiltrimetoxisilano, 9-metacriloiloxinoniltrimetoxisilano, 10-metacriloiloxideciltrimetoxisilano, 11-metacriloiloxiundeciltrimetoxisilano, 11-metacriloiloxiundecilclorometilsilano y 11-metacriloiloxiundeciltriclorosilano.

Estos agentes de modificación de superficie pueden utilizarse solos, o como combinación de dos o más de los mismos. Estos agentes están disponibles comercialmente con el nombre comercial GENOSIL GF31 y XL33 y en particular, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano está disponible comercialmente con el nombre comercial GENOSIL GF80 y GF82 de Wacker Chemie AG y AEROSIL R7200 de Evonik.

En otra forma de realización de ejemplo de la presente invención, las composiciones utilizadas para impresión tridimensional pueden incluir, pero sin limitarse a, un óxido de metal pesado. Por ejemplo, un óxido de metal adecuado puede ser un óxido de metales que presentan un número atómico que es mayor de 30 tal como tungsteno, bismuto, molibdeno, estaño, cinc, cerio, itrio, estroncio, bario, circonio, hafnio, niobio, tántalo, y una combinación de los mismos.

Las partículas de óxido de metal pesado presentan preferentemente un diámetro medio inferior a aproximadamente 100 nm, más preferentemente inferior a aproximadamente 70 nm, todavía lo más preferentemente inferior a aproximadamente 60 nm. En ocasiones, el óxido de metal pesado puede agregarse y las partículas agregadas deben ser inferiores a aproximadamente 200 nm, preferentemente inferiores a aproximadamente 100 nm de diámetro medio.

En una forma de realización de la presente invención, la composición utilizada para impresión tridimensional puede incluir opcionalmente un agente de reducción de la tensión superficial para proporcionar menor tensión superficial al disminuir la energía de superficie, y mejor humectación. Los ejemplos de agentes de reducción de la tensión superficial son aditivos de superficie de silicona, comercializados por Byk Chemie con el nombre comercial BYK o comercializados por Dow Corning con el nombre comercial de la serie DOW CORNING.

**Ejemplos**

1. Preparación de premezcla de poli(metacrilato de metilo)/monómero de metacrilato de metilo

Se añadió el PMMA de tipo perla o polvo al disolvente de MMA en una razón de 1:2. Se utilizaron dos PMMA que presentaban pesos moleculares diferentes. La tabla 1 presenta los materiales utilizados en las disoluciones de PMMA/MMA. Puede utilizarse una mezcla de dos PMMA diferentes.

Tabla 1

Tipo	Materiales	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Perla	Poli(metacrilato de metilo)	110,000	LG MMA
Perla	Poli(metacrilato de metilo)	300,000	Sigma-Aldrich
Líquido	Metacrilato de metilo	100	Sigma-Aldrich

La mezcla fue inicialmente turbia debido al polvo o las perlas de PMMA disperso. Sin embargo, la mezcla se volvió una disolución transparente después de agitación durante la noche. Para impedir la evaporación del MMA, el recipiente de mezcla se tapó con una tapa durante la agitación a temperatura ambiente.

2. Preparación de la mezcla

Se tomó una parte de la premezcla de la disolución de PMMA/MMA. Se añadieron a la premezcla los componentes presentados en la tabla 2. Puesto que el dimetacrilato de uretano y el metacrilato de glicidilo de bisfenol-A presentaban altas viscosidades, los componentes se calentaron hasta 70°C en un horno de convección durante 2-3 horas antes de añadirse a la mezcla.

Tabla 2

	Descripción	Nombre comercial	Fabricante
Componente a)	PMMA 110/MMA PMMA 300/MMA	- -	De fabricación casera De fabricación casera
Componente b)	Trimetacrilato de trimetilolpropano Dimetacrilato de dietilenglicol Dimetacrilato de 1,6-hexanodiol	SR350 SR231 SR239	Sartomer Sartomer Sartomer
Componente c)	Dimetacrilato de uretano Metacrilato de uretano	CN1963 CN1964	Sartomer Sartomer
Componente d)	Dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado Metacrilato de glicidilo de bisfenol-A	SR540 X-950-0000	Sartomer Esstech, Inc.
Componente e)	Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina	IRGACURE 819 LUCIRIN TPO	BASF BASF
Componente f)	Estabilizador	4-metoxifenol AEROSIL	Sigma-Aldrich
Opcional	Sílice tratada con silano	R7200	Evonik, Inc.

Tabla 3

Componente		Composición n.º						
		1	2	3	4	5	6	7
Componente a)	PMMA 110/MMA PMMA 300/MMA	X	X	X	X	X		
Componente b)	SR350 SR231 SR239	X	X	X	X	X	X	
Componente c)	CN1963 CN1964	X	X	X	X		X	X
Componente d)	SR540 X-950-0000	X	X	X	X	X		X

Componente		Composición n.º						
		1	2	3	4	5	6	7
Componente e)	Irgacure 819	X	X	X	X	X		
	Lucirin TPO						X	X
Componente f)	4-metoxifenol	X	X	X	X	X	X	X
Componente g)	Aerosil R7200			X	X	X		

3. Impresión 3D, propiedades del material y pruebas de biocompatibilidad

Tras la preparación de la mezcla, se midieron las viscosidades de las mezclas a temperatura ambiente y a la temperatura de impresión. El tiempo de curado se ajustó basándose en la prueba de forma de impresión básica para obtener la forma precisa. En la tabla 4 se presentan los tiempos de curado y las viscosidades medidas de las mezclas a 70°C. En las formas de realización ejemplificativas de la presente invención, la viscosidad de la composición se mide utilizando un viscosímetro programable BROOKFIELD DV II+ equipado con un husillo apropiado a 70°C. Antes de medir la viscosidad a 70°C, la composición se mantuvo durante 3 horas en el horno que se ajustó a 70°C y luego se midió la viscosidad.

Los especímenes para la prueba de flexión se imprimieron utilizando una impresora 3D CARIMA (Seúl, Corea del Sur) a 70°C y luego se curaron posteriormente mediante una máquina de curado por UV/Vis durante 2 horas. Antes de medir las propiedades de flexión, se acondicionaron los especímenes en agua a 37°C durante 50 horas. Se midieron la resistencia a la flexión y el módulo de flexión a 37°C en un baño caliente. Los resultados de la prueba se presentan en la tabla 4.

Tabla 4

Propiedades	Composición n.º						
	1	2	3	4	5	6	7
Viscosidad (cps) a 70°C	120	174	351	464	310	618	532
Tiempo de curado (s)	12	11	10	9	10	10	9
Resistencia a la flexión (MPas)	55.5	81.6	72.4	65.6	68.1	70.4	76.1
Módulo de flexión (MPas)	1540	1870	2030	2270	2410	2360	2430

Además, las muestras de las composiciones n.º 1 y 2 se utilizaron para someter a prueba la citotoxicidad. Los especímenes de muestra (2x6x0.2 cm<sup>3</sup>) para la prueba de citotoxicidad en las composiciones n.º 1 y 2 se imprimieron utilizando una impresora 3D. Después de la impresión, los especímenes se retiraron de la impresora, se lavaron con alcohol isopropanol, se secaron y se curaron posteriormente mediante una máquina de curado por UV/Vis (UV honle) durante 1 h. A continuación, se cortaron especímenes de muestra para proporcionar un tamaño de 1 x 1 x 0.2 cm<sup>3</sup>. Las muestras preparadas (16 totales para cada composición) se dividieron en dos grupos; un grupo acondicionado en un estado seco y el otro grupo acondicionado en un estado de saliva artificial. Las muestras preparadas se almacenaron en un estado seco o saliva artificial durante 7 días y después se colocaron en un cultivo celular preparado de linfocitos. Se evaluó la viabilidad de los linfocitos en sangre periférica en el momento de la colocación en el cultivo celular y después de 14 y 21 días utilizando una técnica de exclusión de colorante tiñendo simultáneamente con bromuro de etidio y naranja de acridina. Se realizaron evaluaciones cuantitativas mediante la determinación de porcentajes de células viables, apoptóticas y necróticas. Para el análisis estadístico, se utilizó la prueba de la chi cuadrado de Pearson. En la prueba de citotoxicidad, se utilizó agua redestilada como control negativo. La tabla 5 muestra los resultados de la prueba de citotoxicidad.

Tabla 5

Condición de almacenamiento	Composición	Porcentaje de células ± D.E.	Tiempo transcurrido después de la preparación		
			0 día	7 días	14 días
Seco	Composición 1	Viables	88.5 ± 0.7	93.0 ± 1.4	92.5 ± 0.8
		Apoptosis	10.5 ± 2.1	7.0 ± 1.4	7.5 ± 0.7
		Necrosis	1.0 ± 1.4	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
	Composición 2	Viables	92.1 ± 0.7	96.0 ± 1.4	95.0 ± 0.8
		Apoptosis	8.0 ± 1.4	4.0 ± 1.4	5.0 ± 0.7
		Necrosis	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
Saliva artificial	Composición 1	Viables	96.5 ± 3.5	95.5 ± 2.1	94.0 ± 1.4
		Apoptosis	3.5 ± 3.5	4.0 ± 1.4	6.0 ± 1.4
		Necrosis	0.0 ± 0.0	0.5 ± 0.7	0.0 ± 0.0
	Composición 2	Viables	94.5 ± 2.1	94.5 ± 0.7	96.5 ± 0.7
		Apoptosis	5.5 ± 2.1	5.5 ± 0.7	3.5 ± 0.7
		Necrosis	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0

Condición de almacenamiento	Composición	Porcentaje de células $\pm$ D.E.	Tiempo transcurrido después de la preparación		
			0 día	7 días	14 días
Control negativo	Agua redestilada	Viables	95.5 $\pm$ 1.4	94.5 $\pm$ 2.1	94.5 $\pm$ 0.7
		Apoptosis	5.0 $\pm$ 1.4	5.5 $\pm$ 2.1	5.5 $\pm$ 0.7
		Necrosis	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0

Tanto para la composición 1 como para la composición 2 sometidas a saliva artificial, los números de células viables no mostraron diferencias estadísticamente significativas cuando se compararon con el grupo de control negativo ( $p < 0.01$ ). Por tanto, la composición 1 y la composición 2 mostraron una excelente biocompatibilidad en comparación con el grupo de control negativo (agua redestilada) y, por tanto, una resina dental compuesta por las composiciones 1 y 2 sería segura para la utilización clínica.

#### 4. Preparación de dentadura postiza

En la mezcla, se añadió un pigmento rosa para una base de dentadura postiza y se añadió un pigmento blanco para dientes artificiales. Mediante la utilización de la impresora 3D CARIMA, se imprimieron por separado un modelo 3D de base de dentadura postiza virtual y un modelo de dientes artificiales generados mediante el software Dentca (Los Ángeles, CA). La base de dentadura postiza y los dientes impresos se retiraron de los soportes, se lavaron con alcohol isopropanol y se ensamblaron utilizando adhesivos dentales. Después de pulir la dentadura postiza ensamblada mediante una unidad de pulido, se recubrió con materiales de recubrimiento dental mediante un método de recubrimiento por pulverización para proporcionar brillo.

Como se ha expuesto anteriormente, las composiciones dadas a conocer en la presente memoria son adecuadas para su utilización en la impresión 3D de dentaduras postizas. Resultará evidente para los expertos en la materia que pueden introducirse diversas modificaciones y variaciones en las formas de realización de ejemplo de la presente invención sin apartarse del alcance de la invención. Por tanto, se pretende que la presente invención comprenda las modificaciones y variaciones de las formas de realización de ejemplo dadas a conocer en la presente memoria siempre que estén comprendidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización de una composición para impresión tridimensional, comprendiendo dicha composición:
  - 5 una mezcla viscosa curable por luz que comprende:
    - 0-50% en peso de una disolución que presenta un poli(metacrilato de metilo) polimerizado disuelto en disolvente de monómero de metacrilato de metilo;
    - 10 5-20% en peso de por lo menos un tipo de (met)acrilato alifático multifuncional;
    - 5-40% en peso de por lo menos un tipo de oligómero de (met)acrilato de uretano alifático;
    - 15 25-65% en peso de por lo menos un tipo de dimetacrilato de bisfenol-A difuncional;
    - 0.1 a 5% en peso de por lo menos un tipo de un fotoiniciador;
    - 0.05 a 2% en peso de por lo menos un tipo de estabilizador de luz; y
    - 20 0.1 a 3% en peso de pigmento de color basado en el peso total de la composición.
2. Utilización de la composición según la reivindicación 1, en la que la viscosidad de la composición es inferior a aproximadamente 700 centipoises (cps) a 70°C.
- 25 3. Utilización de la composición según la reivindicación 1, en la que el peso molecular del poli(metacrilato de metilo) polimerizado es de entre 10,000 y 400,000 g/mol y una cantidad del poli(metacrilato de metilo) polimerizado es de 15 a 45% de una cantidad del disolvente de monómero de metacrilato de metilo.
- 30 4. Utilización de la composición según la reivindicación 1, en la que la viscosidad de la disolución que presenta el poli(metacrilato de metilo) polimerizado disuelto en el disolvente de monómero de metacrilato de metilo es inferior a 10000 cps a 25°C.
5. Utilización de la composición según la reivindicación 1, en la que el fotoiniciador comprende unos compuestos de óxido de acilfosfina.
- 35 6. Utilización de la composición según la reivindicación 1, en la que la composición se utiliza para fabricar dientes artificiales y dentaduras postizas.
7. Utilización de una composición para impresión tridimensional, comprendiendo dicha composición:
  - 40 una mezcla viscosa curable por luz que comprende:
    - 0-25% en peso de una disolución que presenta un poli(metacrilato de metilo) polimerizado disuelto en disolvente de monómero de metacrilato de metilo;
    - 45 5-15% en peso de por lo menos un tipo de (met)acrilato alifático multifuncional;
    - 5-35% en peso de por lo menos un tipo de oligómero de (met)acrilato de uretano alifático;
    - 50 30-60% en peso de por lo menos un tipo de dimetacrilato de bisfenol-A difuncional;
    - 0.1 a 3.5% en peso de por lo menos un tipo de un fotoiniciador;
    - 0.05 a 1% en peso de por lo menos un tipo de estabilizador de luz; y
    - 55 0.1 a 2% en peso de pigmento de color basado en el peso total de la composición.
8. Utilización de la composición según la reivindicación 7, en la que la viscosidad de la composición es inferior a aproximadamente 700 centipoises (cps) a 70°C.
- 60 9. Utilización de la composición según la reivindicación 7, que comprende además 2.5 - 12% en peso de por lo menos un tipo de partículas finas a base de sílice modificadas en superficie.
- 65 10. Utilización de la composición según la reivindicación 9, en la que las partículas finas a base de sílice modificadas en superficie comprenden unas partículas de sílice reactivas y no reactivas que están modificadas en superficie por un agente de modificación de superficie.

11. Utilización de la composición según la reivindicación 10, en la que el agente de modificación de superficie comprende unos compuestos que contienen unos grupos metacriloxilo.
- 5 12. Utilización de la composición según la reivindicación 9, en la que las partículas finas a base de sílice modificadas en superficie presentan un tamaño de partícula medio que es inferior a 200 nm.
13. Utilización de la composición según la reivindicación 7, en la que la composición se utiliza para fabricar dientes artificiales y dentaduras postizas.
- 10 14. Utilización de la composición según la reivindicación 7, en la que un peso molecular del poli(metacrilato de metilo) polimerizado es de entre 10,000 y 400,000 g/mol y una cantidad del poli(metacrilato de metilo) polimerizado es de 15 a 45% de una cantidad del disolvente de monómero de metacrilato de metilo.
- 15 15. Utilización según la reivindicación 1 o 7 para imprimir una base de dentadura postiza, unos dientes de dentadura postiza o una dentadura postiza.