

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 199**

51 Int. Cl.:

**B29C 64/124** (2007.01)  
**B33Y 10/00** (2015.01)  
**B33Y 30/00** (2015.01)  
**B33Y 40/00** (2010.01)  
**A61C 13/00** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2016 PCT/US2016/025401**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16161194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2016 E 16718752 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3277218**

54 Título: **Sistemas de fabricación tridimensional para producir objetos rápidamente**

30 Prioridad:

**31.03.2015 US 201562140868 P**

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

**16.02.2021**

73 Titular/es:

**DENTSPLY SIRONA INC. (100.0%)  
221 W. Philadelphia Street, Suite 60W  
York, PA 17401, US**

72 Inventor/es:

**SUN, BENJAMIN, JIEMIN y  
LICHKUS, ANDREW, M.**

74 Agente/Representante:

**ÁLVAREZ LÓPEZ, Sonia**

ES 2 806 199 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**

Sistemas de fabricación tridimensional para producir objetos rápidamente

5 Campo técnico

La presente invención se refiere generalmente a sistemas rápidos de creación de prototipos, específicamente, un sistema de liberación rápida y un método de impresión rápida para hacer cualquier objeto 3D, como dispositivos médicos, dispositivos dentales, por ejemplo, dientes artificiales, dentaduras, férulas dentales, carillas dentales, empastes, recubrimientos, aparatos de ortodoncia, alineadores, coberturas, patrones de la estructura, coronas y puentes, modelos, aparatos y similares y/o dispositivos de cualquier otra manera.

Antecedentes

15 En general, la creación rápida de prototipos se refiere a un proceso de fabricación convencional usado para fabricar partes, en donde la parte se construye de la forma capa por capa mediante el uso de capas de material que se endurece. Para esta tecnología la parte a fabricar se considera una serie de regiones transversales separadas que, cuando se combinan, conforman una estructura tridimensional. La construcción de una parte capa por capa es muy diferente a las tecnologías de maquinado convencionales, donde las piezas metálicas o plásticas se cortan y se perforan hasta una forma deseada. En la tecnología de creación rápida de prototipos las partes se producen directamente a partir del diseño asistido por computadora (CAD) u otras imágenes digitales. El software se usa para cortar la imagen digital en capas de sección transversal delgadas. Después, la parte se construye mediante la colocación de capas de plástico u otro material que se endurece una encima de la otra. Existen muchas técnicas diferentes que se pueden usar para combinar las capas de material estructural. Se puede requerir una etapa de curado para curar totalmente las capas de material.

30 Un proceso ilustrativo de creación rápida de prototipos puede usar la irradiación de un haz de luz continuo, tal como estereolitografía (SLA) o un procesador digital de luz (DLP), para construir los objetos 3D o dispositivos dentales como objetos tridimensionales a partir de las resinas líquidas novedosas de esta invención. Generalmente, la SLA usa el rayo láser para trazar la forma de cada capa y endurecer la resina fotosensible en un tanque mientras que el sistema DLP construye objetos tridimensionales mediante el uso del proyector del procesador digital de luz (DLP) para proyectar los planos de vóxeles secuenciales en la resina líquida, lo que luego provoca que la resina líquida se cure.

35 Un problema relacionado con la técnica ascendente, tal como se emplea en B9Creator de B9Creations, LLC, y Formlabs, etc., requiere la separación de un sólido curado de la ventana transparente inferior en un tanque (por ejemplo, una cámara de construcción), que a menudo mostró ser difícil y requerir un cuidado extra. Se necesita irradiación para dejar de separar el sólido curado de la ventana transparente inferior en un tanque antes de que se pueda construir la siguiente capa. Tales enfoques (en sistemas ascendentes) introducen una etapa mecánica (por ejemplo, separar el sólido curado de una plataforma de construcción) que puede complicar el aparato, ralentizar el método y/o distorsionar potencialmente el producto final.

40 El documento US 9,205,601 (DeSimone y otros) describe un intento para resolver este problema de separación mecánica, se conoce un método de impresión por interfaz de líquido continua del documento WO2014/125837.

45 Resumen de la invención

La presente invención proporciona un método como se define por la reivindicación 1.

50 Específicamente, la presente invención se dirige a un método para formar un objeto tridimensional que comprende las etapas de proporcionar un soporte y un miembro ópticamente transparente que tiene un recubrimiento de película de liberación con una superficie de construcción, dicho soporte y dicha superficie de construcción que definen una región de construcción entre ellos; llenar la región de construcción con un líquido polimerizable; e irradiar dicha región de construcción a través de dicho miembro ópticamente transparente y dicho recubrimiento de película de liberación para formar un polímero sólido de dicho líquido polimerizable mientras que simultáneamente se avanza dicho soporte lejos de dicha superficie de construcción para formar dicho objeto tridimensional de dicho polímero sólido.

60 Se contempla que la composición dental de alta resistencia tiene una o cualquier combinación de las siguientes características: la película de liberación incluye inhibidores del 0,5 al 50 %; el elastómero de silicona es un elastómero de polidimetilsiloxano; la película de liberación incluye: de aproximadamente 1 a aproximadamente 99,5 % en peso de una mezcla de: el uno o más materiales base que son un elastómero de polidimetilsiloxano; y aproximadamente del 1 al 50 % de uno o más inhibidores de radicales libres; que comprende, además, un agente de curado; el uno o más inhibidores están presentes en una cantidad que varía aproximadamente del 3 a aproximadamente el 35 % en peso de la composición de la película de liberación; el uno o más materiales base son materiales de silicona que están presentes en una cantidad que varía aproximadamente del 40 a aproximadamente el 95 % en peso de la composición de la película de liberación; el uno o más inhibidores se seleccionan del grupo que consiste en 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, hidroquinona, metil éter hidroquinona, varios derivados de hidroquinona, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi

(TEMPO), 2-terc-butil-4-hidroxianisol, 3-terc-butil-4-hidroxianisol, éster propílico del ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico, 2-(1,1-dimetiletil)-1,4-bencendiol, difenilpicrilhidrazilo, 4-terc-butilcatecol, N-metilanilina, p-metoxidifenilamina, difenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, p-hidroxidifenilamina, fenol, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato, tetraquis (metilen (3,5-di-terc-butil) -4-hidroxihidrocinnamato) metano, fenotiazinas, alquilamidonoisoureas, tiodietilen bis (3,5-di-terc-butil- 4-hidroxihidrocinnamato, 1,2-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoil) hidrazina, tris (2-metil-4-hidrox-5-terc-butilfenil) butano, neopentantetrasil bis cíclico (octadecil fosfito), 2,6-di-terc-butil-p-cresol y varios derivados, 2,2'-metileno-bis (6-terc-butil-p-cresol), 4,4'-tiobis (6-terc-butil-m-cresol), 2,2'-metileno-bis (6-terc-butil-p-cresol), 2-terc-butil-4-hidroxianisol, 3-terc-butil-4-hidroxianisol y vitamina E; el agente de curado está presente en una cantidad que varía aproximadamente del 0,05 a aproximadamente el 20 % en peso, preferentemente aproximadamente del 0,1 a aproximadamente el 15 % en peso, y con la mayor preferencia aproximadamente del 1 a aproximadamente el 10 % en peso; el miembro ópticamente transparente no es poroso; el recubrimiento de película de liberación se hace de una composición que incluye: uno o más materiales base seleccionados del grupo que consiste en silicona, policarbonato, polietileno y polipropileno; y uno o más inhibidores de radicales libres; la película de liberación incluye del 0,5 al 50 % de inhibidores; el elastómero de silicona es un elastómero de polidimetilsiloxano; la película de liberación incluye: aproximadamente del 1 a aproximadamente el 99,5 % en peso de una mezcla del: uno o más materiales base que son un elastómero de polidimetilsiloxano; y aproximadamente del 1 al 50 % de uno o más inhibidores de radicales libres; que comprende además un agente de curado; el uno o más inhibidores están presentes en una cantidad que varía aproximadamente del 3 a aproximadamente el 35 % en peso de la composición de la película de liberación; uno o más materiales base son materiales de silicona que están presentes en una cantidad que varía aproximadamente del 40 a aproximadamente el 95 % en peso de la composición de la película de liberación; que comprende, además, las etapas de: mezclar (i) uno o más materiales base seleccionados del grupo que consiste en silicona, policarbonato, polietileno y polipropileno; (ii) uno o más inhibidores de radicales libres; y (iii) un agente de curado para formar una composición de liberación; recubrir una superficie del miembro ópticamente transparente con la composición de liberación; y curar el recubrimiento para formar un recubrimiento de película de liberación, que comprende, además, la etapa de mantener continuamente una zona neutra de líquido polimerizable en contacto con dicha superficie de construcción de dicha película de liberación; que comprende, además, la etapa de mantener continuamente un gradiente de la zona de polimerización entre dicha zona neutra y dicho polímero sólido y en contacto con cada uno de ellos, dicho gradiente de la zona de polimerización comprende dicho líquido polimerizable en forma parcialmente curada; en donde la etapa de irradiar ocurre simultáneamente con una o ambas de las etapas de: mantener continuamente una zona neutra de líquido polimerizable en contacto con dicha superficie de construcción de dicha película de liberación; y mantener continuamente un gradiente de la zona de polimerización entre dicha zona neutra y dicho polímero sólido y en contacto con cada uno de ellos, dicho gradiente de la zona de polimerización comprende dicho líquido polimerizable en forma parcialmente curada; el espesor del recubrimiento de película de liberación es de 1 a 1000 micras o cualquiera de sus combinaciones.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona nuevos sistemas de película de liberación rápida y de impresión continua para fabricar objetos tridimensionales que incluyen dispositivos dentales que usan los proyectores del Procesador Digital de Luz (DLP) u otras irradiaciones de haz de luz, tales como la estereolitografía.

En este sistema se usó una película de silicona o película de liberación controlada especialmente diseñada y preparada en un baño de resina, donde los inhibidores de la polimerización se incorporaron en la película. En el caso de usar el método DLP, este construye objetos 3D mediante la proyección de planos de véxeles secuenciales en resina líquida (o resina caliente), que después se polimerizan a sólido con una capa delgada de resina líquida entre el sólido curado y la película de liberación de silicona o película de liberación controlada debido al inhibidor usado en la película de silicona o a los inhibidores liberados lentamente de la película de liberación controlada. Se pueden usar muchos tipos diferentes de inhibidores, tales como monómeros, oligómeros o polímeros. Pueden ser tanto sólidos como líquidos. No es necesario separar el sólido curado de la película de silicona en la ventana transparente del tanque y es posible la polimerización continua, lo que acelera significativamente el proceso de fabricación. Esta película de liberación de silicona delgada o la película de liberación controlada se cambiará o reemplazará continuamente para mantener los efectos inhibidores a fin de mantener una capa delgada de resina líquida entre el sólido curado y la película de liberación de silicona para una fácil liberación y rápida polimerización para construir rápidamente objetos 3D. Un sistema o diseño de película de fácil reemplazo se puede usar para facilitar el reemplazo de la película de esta invención. La película de liberación controlada en el tiempo se colocará en posición antes del uso. Además, la liberación controlada de inhibidores se puede controlar preferentemente mediante irradiación de luz. Un sistema automatizado se puede usar, además, para aplicar continuamente la película de liberación nueva a fin de mantener las propiedades de liberación eficientes. Las capas sucesivas de material polimerizado se añaden rápida y continuamente de esta manera hasta que el dispositivo se fabrica completamente. Luego, el objeto 3D, por ejemplo, una dentadura, se lava, se termina y se cura completamente según sea necesario. La dentadura totalmente curada y pulida está ahora lista para ser usada por el paciente.

Materiales polimerizables imprimibles

Se usa un material polimerizable imprimible para hacer los productos dentales, de acuerdo con los métodos de esta invención. Por el término, "imprimible" como se usa en la presente descripción se entiende un material fluido (fluido) a

una temperatura por debajo de la temperatura ambiente, a temperatura ambiente y por encima de la temperatura ambiente.

5 El material fluido que tiene una temperatura fluida en el intervalo de -30 °C a 140 °C. Los siguientes componentes se pueden usar para preparar el material polimerizable imprimible de acuerdo con esta invención.

Sistemas y Métodos

10 Impresión 3D con el uso del sistema DLP e impresión 3D con estereolitografía

10 En general, muchos sistemas de impresión 3D que incluyen estos dos enfoques (impresora DLP o impresora de estereolitografía) se pueden usar para fabricar el objeto tridimensional mediante el uso de los sistemas de fácil liberación y de impresión rápida de esta invención.

15 Siguiendo cada uno de estos enfoques, el material polimerizable imprimible es fluido o se calienta para formar un líquido fluido. A diferencia de las impresoras DLP o SLA convencionales, la impresora 3D de esta invención permite construir rápida y continuamente capas sucesivas del material polimerizable al proyectar o irradiar la luz sobre el plano de construcción y curarlas para formar el objeto 3D, tal como un dispositivo dental (por ejemplo, una dentadura) o de cualquier otra manera un objeto/dispositivo, y libera fácilmente el material curado del presente sistema de películas de separación inventado en la presente ya que se mantiene una capa delgada de resina líquida entre el objeto curado y la película de liberación. De manera deseable, uno o más inhibidores se pueden incorporar en una película de liberación de silicona delgada o película de liberación controlada para proporcionar los efectos de inhibición (por ejemplo, para inhibir y/o mantener la polimerización) para formar una capa delgada de resina líquida entre el sólido curado y la película de liberación de silicona para la fácil liberación y la rápida polimerización para construir rápidamente objetos 3D. El objeto 3D resultante, la dentadura u otro dispositivo dental deben exhibir excelentes propiedades mecánicas y físicas, propiedades de tonalidad y color. Además, una película reticulada hidrofílica recubierta con una solución de sal acuosa también se puede aplicar en la ventana transparente del tanque en una impresora 3D, la cual actúa como una película de liberación y permite la fácil separación del sólido curado desde la parte inferior de la ventana transparente del tanque. Otro medio líquido también se puede usar para formar la capa de separación entre el sólido curado y el fondo de la ventana transparente/translúcida del tanque. De manera deseable, el tanque (por ejemplo, un miembro ópticamente transparente) puede ser no poroso (por ejemplo, no permeable a los gases tal como oxígeno, similares o de cualquier otra manera).

35 Se contempla que se pueden usar dos partes de materiales de silicona que se autocuran o que se curan mediante el calor (por ejemplo, polidimetilsiloxano o similares) como el uno o más materiales base para las películas de liberación con la incorporación de inhibidores, tales como el BHT. El curado de la película de liberación se puede lograr mediante la adición catalizada por platino de silano (-Si-H) a grupos vinilo terminales o la vulcanización a temperatura ambiente mediante reacciones de condensación en presencia de varios inhibidores de polimerización de radicales libres. Dos partes de materiales de polimerización por adición que se autocuran o se curan mediante calor se pueden usar, además, en presencia de varios inhibidores de polimerización de radicales libres. Se puede agregar BHT u otros inhibidores de polimerización de radicales libres y mezclarse en diversos materiales termoendurecibles (tales como poliamidas, aminos, siliconas y similares) o materiales termoplásticos (tales como policarbonato, polietileno, polipropileno, copolímeros y similares) también se pueden usar como el componente base para la película de liberación.

45 Se contempla que el uno o más materiales base están presentes en una cantidad que varía aproximadamente del 10 a aproximadamente el 99 %, preferentemente aproximadamente del 40 a aproximadamente el 95 %, y con la mayor preferencia aproximadamente del 60 a aproximadamente el 90 % en peso de la composición de la película de liberación.

50 Los ejemplos de inhibidores (de radicales libres) contemplados incluyen, pero no se limitan a, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (o BHT para butilhidroxitolueno), hidroquinona, metil éter hidroquinona, varios derivados de hidroquinona, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), 2-terc-butil-4-hidroxianisol, 3-terc-butil-4-hidroxianisol, éster propílico del ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico, 2-(1,1-dimetiletil)-1,4-bencenediol, difenilpicrilhidrazilo, 4-terc-butilcatecol, N-metilanilina, p-metoxidifenilamina, difenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, p-hidroxidifenilamina, fenol, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato, tetrakis (metilen (3,5-di-terc-butil)-4-hidroxi-hidrocinnamato) metano, fenotiazinas, alquilamidonoisoureas, tiodietileno bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato, 1,2-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato) hidrazina, tris (2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil) butano, neopentantetraol bis cíclico (fosfito de octadecil), 2,6-di-terc-butil-p-cresol y varios derivados, 4,4-tiobis (6-terc-butil-m-cresol), 2,2-metileno-bis (6-terc-butil-p-cresol) 2-terc-butil-4-hidroxianisol, 3-terc-butil-4-hidroxianisol, vitamina E y derivados, sus combinaciones, similares y sus derivados.

65 Se aprecia que el uno o más inhibidores pueden estar presentes en una cantidad que varía aproximadamente del 0,5 a aproximadamente el 50 %, (por ejemplo, aproximadamente del 1 a aproximadamente el 45 %), preferentemente del aproximadamente el 2 a aproximadamente el 40 %, (por ejemplo, aproximadamente del 3 a aproximadamente el 35 %), y con la mayor preferencia aproximadamente del 4 a aproximadamente el 30 % (por ejemplo, aproximadamente

del 5 a aproximadamente el 20 %) en peso de la composición de la película de liberación.

Se ha comprendido anteriormente que se puede usar cualquier catalizador, o precursor de catalizador capaz de generar un catalizador in situ, el cual catalizará la reacción de hidrosililación con las uniones carbono-carbono del caucho. Tales catalizadores han incluido metales de transición del Grupo VIII tales como el paladio, el rodio, el platino y similares, incluidos los complejos de estos metales. El ácido cloroplatínico se ha descrito como un catalizador útil en la Patente de Estados Unidos No. 4,803,244 y la Solicitud Europea No. 651.009. las cuales describen, además, que el catalizador se puede usar en concentraciones de 5 a 10 000 partes por millón en peso y de 100 a 200 000 partes por millón en peso basada en el peso del elastómero, respectivamente.

Los catalizadores que contienen platino que son útiles en el proceso de la invención se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos No. 4.578.497; la Patente de Estados Unidos No. 3,220,972; y la Patente de Estados Unidos No. 2,823,218 Estos catalizadores incluyen ácido cloroplatínico, hexahidrato de ácido cloroplatínico, complejos de ácido cloroplatínico con sym-diviniltetrametildisiloxano, dicloro-bis(trifenilfosfina) platino (II), cis-dicloro-bis(acetonitrilo) platino (II), dicarbonildicloroplatino (II), cloruro de platino y óxido de platino. Los complejos cero valentes de metal de platino tales como el catalizador de Karstedt se prefieren particularmente, como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 3.775.452; la Patente de Estados Unidos No. 3,814,730 y la Patente de Estados Unidos No. 4,288,345 Otro agente de curado contemplado puede incluir, pero no se limita a, azufre elemental, sílice, una quinona, un compuesto de peroxi, un peróxido de metal, un óxido de metal o una combinación que comprende al menos uno de los reticuladores anteriores. Los ejemplos de quinonas incluyen, p-benzoquinona, tetrametilbenzoquinona, naftoquinona y similares. Los compuestos peroxi útiles como reticuladores incluyen compuestos diperoxi de alquilo o arilo. Ejemplos de compuestos diperoxi de arilo incluyen aquellos basados en peróxido de dicumilo (DCP) y comercializados por Arkema, Inc. bajo el nombre comercial DI-CUP®, que incluye, peróxido de dialquilo DICUP®, peróxido de dialquilo DI-CUP® 40C (en soporte de carbonato de calcio), peróxido de dialquilo DICUP® 40K, peróxido de dialquilo DI-CUP® 40KE y compuestos de diperoxi alquilo que incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano y comercializado por Akzo-Nobel con el nombre comercial TRIGONOX® 101. Los peróxidos de metal ilustrativos incluyen peróxido de magnesio, peróxido de calcio, peróxido de zinc, o similares, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores. Los óxidos metálicos útiles como reticuladores incluyen, por ejemplo, óxido de zinc, óxido de magnesio, dióxido de titanio, o similares, o su combinación. Cuando está presente, se aprecia que el agente de curado pueda estar presente en una cantidad que varía aproximadamente del 0,05 a aproximadamente el 20 %, preferentemente aproximadamente del 1 a aproximadamente el 15 %, y con la mayor preferencia aproximadamente del 1 a aproximadamente el 10 % en peso de la composición de la película de liberación.

Además, como se describe en los ejemplos siguientes, varias formulaciones de los materiales polimerizables imprimibles se pueden preparar para su uso en un dispositivo de impresión. Es importante que las formulaciones tengan una viscosidad suficientemente baja, de manera que se puedan manejar y que el dispositivo curado se pueda retirar fácilmente de tanque de resina líquida (baño). Al mismo tiempo, las formulaciones deben ser capaces de producir productos dentales con suficiente resistencia mecánica e integridad. Varios materiales fluidos, imprimibles, polimerizables se prepararon con varias tonalidades para diferentes aplicaciones. Los materiales fluidos, imprimibles, polimerizables se curaron de manera exitosa localmente para formar varios objetos 3D. Varios ejemplos seleccionados se muestran en la sección de ejemplos. Los materiales de esta invención se curaron de esta manera, capa por capa, y se formaron objetos dentales en 3D que se pueden separar del resto de la resina líquida en el tanque de la impresora 3D. Adicionalmente, los solventes de lavado (por ejemplo, acetato de etilo, alcoholes, acetona, THF, heptano, etc. o sus combinaciones) se pueden usar para eliminar la resina no curada de los objetos dentales en 3D y el tratamiento final de curado o calor se puede usar para mejorar sus propiedades mecánicas y físicas, así como su desempeño. El recubrimiento de barrera de aire o sellador se puede usar antes del curado final. La atmósfera inerte se puede usar para el curado final de los dispositivos dentales o la producción masiva de dispositivos dentales (por ejemplo, dientes de la dentadura, bases de dentaduras, coronas) en un entorno de producción.

Alternativamente, los sistemas de películas liberables de esta invención se pueden usar por otros medios para construir objetos 3D. Esta invención se puede usar en otras industrias, tales como en la producción aeroespacial, de animación y de entretenimiento, de arte y arquitectura, de automóviles, de bienes de consumo y de empaques, de educación, de electrónica, de auxiliares auditivos, de bienes deportivos, de joyería, de medicina, etc.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### Preparación del oligómero

Un reactor se cargó con 1176 gramos de trimetil-1,6-diisocianatoheptano (5,59 mol) y 1064 gramos de bisfenol A propoxilato (3,09 mol) bajo el flujo de nitrógeno seco y se calentó hasta aproximadamente 65 °C bajo presión positiva de nitrógeno. A esta mezcla de reacción se le añadieron 10 gotas de catalizador de dilaurato de dibutilestano. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre 65 °C y 140 °C durante aproximadamente 70 minutos y se siguió de 10 gotas adicionales de catalizador de dilaurato de dibutilestano. Se formó un producto intermedio con terminación de isocianato en forma de pasta viscoso y se agitó por 100 minutos. A este producto intermedio, se le

añadieron 662 gramos (5,09 mol) de metacrilato de 2-hidroxietilo y 7,0 gramos de BHT como un inhibidor durante un período de 70 minutos mientras que la temperatura de reacción se mantuvo entre 68 °C y 90 °C. Después de aproximadamente cinco horas de agitación bajo 70 °C, el calor se apagó, y se recogió el oligómero del reactor como un sólido flexible semitranslúcido y se almacenó en una atmósfera seca.

5

## Ejemplo 2

## Preparación de monómero de uretano (UCDPMAA)

10 Un matraz de 500 mL se cargó con 38,8 gramos (0,200 mol) de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano bajo el flujo de nitrógeno seco y se calentó hasta aproximadamente 60 °C bajo presión positiva de nitrógeno. A esta mezcla de reacción se le añadieron 3 gotas de catalizador de dilaurato de dibutilestaño. Una mezcla de 22,7 gramos de 2-hidroxí-3-fenoxy propil acrilato, 26,6 gramos (0,204 mol) de 2-hidroxietilo metacrilato, 11,5 gramos (0,099 mol) de 2-hidroxietilo acrilato y 0,10 gramos de BHT como un inhibidor se añadió durante un período de 70 minutos, mientras que la temperatura de reacción se mantuvo entre 56 °C y 78 °C. Después de aproximadamente cuatro horas de agitación el calor se apagó y el monómero se recogió del matraz como un líquido viscoso y se almacenó en una atmósfera seca.

15

## Composiciones polimerizables imprimibles

20 Las composiciones polimerizables imprimibles se usan en un baño de resina de construcción 3D de una impresora 3D para fabricar los objetos dentales. Estas composiciones pueden contener monómeros u oligómeros de acrilato o metacrilato, polímeros, rellenos, pigmentos, estabilizadores e iniciadores curables a la luz, etc. Preferentemente, estas resinas formarán líquidos fluidos a temperaturas ambiente o elevadas y se curarán rápidamente a esas temperaturas requeridas para diferentes resinas para formar objetos en 3D en forma de capas. Esto resulta en que se forman de manera inmediata objetos tridimensionales de forma estable.

25

## Ejemplo 3

## Materiales dentales

30

Un material dental polimerizable se preparó mediante la agitación a temperatura ambiente de una mezcla líquida de 32 gramos de oligómero que se hizo siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1; 20 gramos de oligómero que se hizo siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2 (UCDPMAA); 40 gramos de dimetacrilato de bisfenol etoxilado (SR480, vendido por Sartomer, Exton, PA); 6,0 gramos de Clearstrength C320 (vendido por Arkema); 1,0 gramo de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin TPO disponible de BASF); y 1,0 gramo de solución iniciadora de luz visible (por ejemplo, aproximadamente del 0,05 a aproximadamente el 10, preferiblemente aproximadamente del 0,1 a aproximadamente el 5 % en peso del material dental) que contiene 5-20 % (por ejemplo, aproximadamente 13,3 %) de canforoquinona (CQ), 10-35 % (por ejemplo, aproximadamente 23,0 %) de ácido metacrílico (MAA), 0,05-5 % (por ejemplo, aproximadamente 1,3 %) de hidroxitolueno butilado (BHT), 30-60 % (por ejemplo, aproximadamente 46 %) de N,N-dimetilaminoetilneopentil acrilato, y 5-30 % (por ejemplo, aproximadamente 16,3 %) de y-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

35

40

## Ejemplo 4

## Materiales dentales

Se preparó un material dental polimerizable mediante la agitación a temperatura ambiente de una mezcla líquida de 32 gramos de oligómero que se hizo siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1; 20 gramos de metacrilato de butildiglicol (Visiomer® BDGMA, vendido por Evonik); 40 gramos de 2-fenoxietilo acrilato (SR339, vendido por Sartomer, Exton, PA), 6,0 gramos de Clearstrength C320 (vendido por Arkema); 1,0 gramo de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin TPO disponible de BASF); y 1,0 gramo de solución iniciadora de luz visible (por ejemplo, aproximadamente del 0,05 a aproximadamente el 10, preferiblemente aproximadamente del 0,1 a aproximadamente el 5 % en peso del material dental) que contiene 5-20 % (por ejemplo, aproximadamente 13,3 %) de canforoquinona (CQ), 10-35 % (por ejemplo, aproximadamente 23,0 %) de ácido metacrílico (MAA), 0,05-5 % (por ejemplo, aproximadamente 1,3 %) de hidroxitolueno butilado (BHT), 30-60 % (por ejemplo, aproximadamente 46 %) de N,N-dimetilaminoetilneopentil acrilato, y 5-30 % (por ejemplo, aproximadamente 16,3 %) de y-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

50

55

## Ejemplo 5

## Materiales dentales

Se preparó un material dental polimerizable mediante la agitación a temperatura ambiente de una mezcla líquida de 350 gramos de oligómero que se hizo siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1; 100 gramos de tris(2-hidroxietilo) triacrilato de isocianurato (SR368, vendido por Sartomer); 445 gramos de metacrilato de metilo (MMA, vendido por Evonik); 75 gramos de modificador de impacto de caucho S2006 (de Mitsubishi Rayon Co.); 20 gramos de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin TPO disponible de BASF); y 10 gramos de solución iniciadora de luz visible

65

(por ejemplo, aproximadamente del 0,05 a aproximadamente el 10, preferiblemente aproximadamente del 0,1 a aproximadamente el 5 % en peso del material dental) que contiene 5-20 % (por ejemplo, aproximadamente 13,3 %) de canforoquinona (CQ), 10-35 % (por ejemplo, aproximadamente 23.0 %) de ácido metacrílico (MAA), 0,05-5 % (por ejemplo, aproximadamente 1,3 %) de hidroxitolueno butilado (BHT), 30-60 % (por ejemplo, aproximadamente 46 %) N,N-dimetilaminoetilneopentil acrilato, y 5-30 % (por ejemplo, aproximadamente 16,3 %) de y-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Ejemplo 5B

10 Materiales dentales

Se preparó un material dental polimerizable mediante la agitación a temperatura ambiente de una mezcla líquida de 350 gramos de oligómero que se hizo siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1; 100 gramos de tris(2-hidroxietilo) triacrilato de isocianurato (SR368, vendido por Sartomer); 445 gramos de metacrilato de metilo (MMA, vendido por Evonik); 75 gramos de modificador de impacto de caucho D731 (de Kaneka); y 20 gramos de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin TPO disponible de BASF).

Películas inhibidoras de polimerización/de liberación

20 La película de liberación de silicona que incorpora inhibidores puede inhibir de manera efectiva la polimerización de la resina líquida sobre la superficie de esta película. Una película de liberación controlada también puede liberar lentamente los inhibidores para inhibir la polimerización en la interfaz entre la película y el objeto impreso. Una vez que los inhibidores se consumen o se reducen a cierto nivel bajo cierta intensidad de irradiación, comenzará la polimerización. Una capa de líquido inerte entre el objeto impreso y la ventana transparente en la parte inferior del tanque puede también facilitar la liberación del objeto impreso en el tanque.

Ejemplo 6

30 Fabricación de la película delgada de silicona

A 6 gramos de base de elastómero de silicona Sylgard 184 (de Dow Corning), se agregaron 0,8 gramos de hidroxitolueno butilado y se calentó en un horno a 90 °C y se mezcló bien hasta una solución transparente y homogénea. Luego de desgasificarse en un horno de vacío durante 10 minutos, se obtuvo una solución transparente y libre de burbujas. A esta solución fría, se agregaron 0,60 gramos de agente de curado de elastómero de silicona Sylgard 184 y se mezcló bien con atrapamiento de aire minimizado. Se vertió cuidadosamente esta solución mezclada sobre el extremo de la ventana transparente del tanque (impresora 3D basada en DLP - B9Creator). Se usó una pistola de aire para extender la solución de silicona para formar una película delgada y curarla a 50 C durante 24 horas para formar un recubrimiento de película delgada en el lado de la ventana transparente del tanque.

40 Ejemplo 7

Fabricación del objeto

45 El tanque se recubrió con la película delgada de silicona de acuerdo con el Ejemplo 6. El material del Ejemplo 5 se cargó en el tanque de la impresora 3D (B9Creator) y los planos de vóxeles secuenciales se proyectaron en la primera resina líquida de una manera en forma de capas como se controla por un ordenador para formar el objeto 3D sin el uso de un limpiador. El objeto se fijó en la plataforma de construcción, pero no en el tanque y se removió fácilmente del tanque.

50 Ejemplo 7B

Fabricación del objeto

55 El tanque se recubrió con la película delgada de silicona de acuerdo con el Ejemplo 6. El material del Ejemplo 5B se cargó en el tanque de la impresora 3D (B9Creator) y los planos de vóxeles secuenciales se proyectaron en la primera resina líquida de una manera en forma de capas como se controla por un ordenador para formar el objeto 3D sin el uso de un limpiador. El objeto se fijó en la plataforma de construcción, pero no en el tanque y se removió fácilmente del tanque.

60 Ejemplo 8 (comparable con el ejemplo 7)

Fabricación del objeto

65 Se usó el tanque estándar del fabricante (de B9Creations). El material del Ejemplo 5 se cargó en el tanque de la impresora 3D (B9Creator) y los planos de vóxeles secuenciales se proyectaron en la primera resina líquida de una manera en forma de capas como se controla por un ordenador (con el uso de los mismos parámetros de impresión

que en el Ejemplo 7) para formar el objeto 3D sin el uso de un limpiador. El objeto se fijó tanto en la plataforma de construcción como en el tanque en 2 minutos y el trabajo de impresión 3D se tuvo que abortar.

Ejemplo 8B (comparable con el EJEMPLO 7B)

5

Fabricación del objeto

10 Se usó el tanque estándar del fabricante (de B9Creations). El material del Ejemplo 5B se cargó en el tanque de la impresora 3D (B9Creator) y los planos de vóxeles secuenciales se proyectaron en la primera resina líquida de una manera en forma de capas como se controla por un ordenador (con el uso de los mismos parámetros de impresión que en el Ejemplo 7B) para formar el objeto 3D sin el uso de un limpiador. El objeto se fijó tanto en la plataforma de construcción como en el tanque en 2 minutos y el trabajo de impresión 3D se tuvo que abortar.

Ejemplo 9

15

Fabricación del objeto

20 El tanque se recubrió con la película delgada de silicona de acuerdo con el Ejemplo 6. El material del Ejemplo 4 se cargó en el tanque de la impresora 3D (B9Creator) y los planos de vóxeles secuenciales se proyectaron en la primera resina líquida de una manera en forma de capas como se controla por un ordenador para formar el objeto 3D sin el uso de un limpiador. El objeto se fijó en la plataforma de construcción y se removió fácilmente del tanque.

25 Las explicaciones e ilustraciones presentadas en la presente descripción pretenden dar a conocer a otros expertos en la técnica la invención, sus principios y su aplicación práctica. Los expertos en la técnica pueden adaptar y aplicar la invención en sus numerosas formas, como se puede adecuar mejor a los requisitos de un uso particular. En consecuencia, las modalidades específicas de la presente invención como se expone no pretenden ser exhaustivas o limitar la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para formar un objeto tridimensional que comprende las etapas de proporcionar un soporte y un miembro ópticamente transparente que tiene un recubrimiento de película de liberación con una superficie de construcción, dicho soporte y dicha superficie de construcción que definen una región de construcción entre ellos;  
 5 Llenar dicha región de construcción con un líquido polimerizable; irradiar dicha región de construcción a través de dicho miembro ópticamente transparente y dicho recubrimiento de película de liberación para formar un polímero sólido a partir de dicho líquido polimerizable, mientras que simultáneamente se hace avanzar dicho soporte lejos de dicha superficie de construcción para formar dicho objeto tridimensional a partir de dicho polímero sólido.  
 10
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el miembro ópticamente transparente es no poroso.  
 15
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el recubrimiento de película de liberación se hace de una composición que incluye:  
 uno o más materiales base que se seleccionan del grupo que consiste en silicona, policarbonato, polietileno y polipropileno; y uno o más inhibidores de radicales libres.  
 20
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película de liberación incluye del 0,5 al 50 % de inhibidores.  
 25
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el elastómero de silicona es un elastómero de polidimetilsiloxano.  
 30
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película de liberación incluye: del 1 al 99,5 % en peso de una mezcla de:  
 el uno o más materiales base son un elastómero de polidimetilsiloxano; y del 1 al 50 % de uno o más inhibidores de radicales libres.  
 35
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, un agente de curado.  
 40
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el uno o más inhibidores están presentes en una cantidad que varía de del 3 al 35 % en peso de la composición de la película de liberación.  
 45
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el uno o más materiales base son materiales de silicona que están presentes en una cantidad que varía del 40 al 95 % en peso de la composición de la película de liberación.  
 50
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende, además, las etapas de:  
 mezclar (i) uno o más materiales base seleccionados del grupo que consiste en silicona, policarbonato, polietileno, y polipropileno; (ii) uno o más inhibidores de radicales libres; y (iii) un agente de curado para formar una composición de liberación; recubrir una superficie del miembro ópticamente transparente con la composición de liberación; y curar el recubrimiento para formar un recubrimiento de película de liberación.  
 55
11. El método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende, además, la etapa de mantener continuamente una zona neutra de líquido polimerizable en contacto con dicha superficie de construcción de dicha película de liberación.  
 60
12. El método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende, además, la etapa de mantener continuamente un gradiente de la zona de polimerización entre dicha zona neutra y dicho polímero sólido y en contacto con cada uno de estos, dicho gradiente de la zona de polimerización que comprende dicho líquido polimerizable en una forma parcialmente curada.  
 65
13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de irradiar se produce simultáneamente con una o ambas etapas de:  
 mantener continuamente una zona neutra de líquido polimerizable en contacto con dicha superficie de construcción de dicha película de liberación; y mantener continuamente un gradiente de la zona de polimerización entre dicha zona neutra y dicho polímero sólido y en contacto con cada uno de estos, dicho gradiente de la zona de polimerización que comprende dicho líquido polimerizable en una forma parcialmente curada.  
 Solicitudes de Patente Europea
14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el espesor del recubrimiento de película de liberación es de 1 a 1000 micras.