

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 283**

21 Número de solicitud: 201400404

51 Int. Cl.:

**C08J 5/00** (2006.01)

**B29C 67/00** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**16.05.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**17.11.2015**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)**

**C/ Ancha, 16**

**11001 Cádiz ES**

72 Inventor/es:

**MOLINA RUBIO, Sergio Ignacio;**

**RELINQUE MADROÑAL, José Javier;**

**GARCÍA ROMERO, Manuel Germán;**

**SALES LÉRIDA, David;**

**HERNÁNDEZ SAZ, Jesús y**

**DELGADO GONZÁLEZ, Francisco Javier**

54 Título: **Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva**

57 Resumen:

Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva de base polimérica con adición de componentes nanoestructurados, consistente en dos procesos secuenciales: recubrimiento mecánico superficial de la matriz polimérica biodegradable con nanoaditivos por molienda de bolas, seguido de una mezcla en fundido por extrusión.

Con este procedimiento se obtiene un filamento de material nanocompuesto de aplicación directa como material de partida en procesos de fabricación aditiva mediante modelado por deposición de fundido.

ES 2 551 283 A1

DESCRIPCIÓN

**PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN DE MATERIALES DE PARTIDA PARA FABRICACIÓN ADITIVA.**

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

5 La invención descrita comprende tanto un procedimiento de elaboración de materiales como algunos productos desarrollados por el mismo. El procedimiento incluye el recubrimiento superficial mediante determinados aditivos, con al menos una de sus dimensiones en el orden nanométrico, de un material de base polimérica y su ulterior mezclado en fundido y extrusión. La aplicación de este  
10 procedimiento de elaboración proporciona como resultado un filamento de material, útil para su aplicación en máquinas de fabricación aditiva como material de partida.

La invención puede encuadrarse dentro del campo de investigación en materiales, más concretamente en el área de nanomateriales, puesto que los aditivos  
15 empleados tienen carácter de nanoaditivos de acuerdo a lo expresado ut supra. En el contexto de la investigación actual en materiales para fabricación aditiva, la presente invención procurará materiales con distintas propiedades que mejoran las de aquellos que se emplean convencionalmente. Lo que será de aplicación en la fabricación industrial vinculada al sector aeronáutico y de bienes de consumo,  
20 entre otros sectores.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

La invención que se describe en la presente memoria consiste en un procedimiento de elaboración de materiales para fabricación aditiva. El desarrollo  
25 de las técnicas de fabricación discurre paralelo a la necesidad de encontrar materiales cada vez más resistentes, confiables y duraderos al tiempo que económicos, reciclables y respetuosos con el medio ambiente. En este sentido, la fabricación o síntesis aditiva comprende una serie de técnicas de fabricación industrial donde el principio fundamental consiste en elaborar, a partir de un

modelo generado por diseño asistido por ordenador (3D-CAD), una pieza o elemento completo tridimensionales en un solo proceso. La base sobre la que estriba la fabricación aditiva es el crecimiento capa a capa del material: cada capa constituye una sección transversal de la pieza que se fabrica, de un espesor lo más fino posible (Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B. Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing; Springer, 2010).

En virtud de lo antedicho, y con la intención de encontrar materiales con propiedades mejoradas para fabricación aditiva, deben considerarse las múltiples posibilidades que supone el campo de la nanotecnología: en efecto, las propiedades macroscópicas de los materiales son muy variables en la escala nanométrica y ello la hace particularmente interesante a la hora de mejorar las propiedades de materiales convencionales formando nuevos materiales compuestos: los denominados nanocomposites o nanocompuestos (Haghi, A. K.; Zaikov, G. E. Update on Nanofillers in Nanocomposites: From Introduction to Application; Smithers Rapra, 2013). En particular, los nanocomposites de base polimérica son materiales basados en una matriz de polímero que contiene estructuras de diversa naturaleza, con la particularidad de que dichas estructuras poseen al menos una de sus dimensiones en el orden nanométrico (Raquez, J.-M., et al. Prog. Polym. Sci. 2013, 38, 1504), (Hussain, F., et al. J. Compos. Mater. 2006, 40, 1511). El propósito de la inclusión de estas estructuras es la mejora y optimización de las propiedades de la matriz, así, la adición de sustancias nanoparticuladas a matrices poliméricas presenta la ventaja de permitir la manipulación de las propiedades de los objetos fabricados, a través del conocimiento y control de los procesos de fabricación y de la caracterización de los materiales, en un proceso de continua realimentación.

Entre las técnicas principales de fabricación aditiva cabe destacar como más significativas el sinterizado láser selectivo, modelado por deposición de fundido y estereolitografía. Cabe indicar que el término "impresión 3D" también se ha hecho muy popular a la hora de referirse a las técnicas de fabricación aditiva. El sinterizado láser selectivo (del inglés Selective Laser Sintering, SLS), es una

técnica de fabricación aditiva basada en la producción de piezas o partes de pieza a partir de material en forma pulverulenta (Zheng, H., et al. Mater. Lett. 2006, 60, 1219), (Liu, F. R., et al. International Journal of Machine Tools and Manufacture 2013, 65, 22). El proceso SLS se basa en la fusión capa a capa de un polvo de  
5 partida que se distribuye de forma homogénea sobre el área de trabajo. El polvo se alimenta a una cámara donde un haz láser se focaliza sobre el correspondiente lecho, de modo que se funde el material de acuerdo a un patrón según el que se obtiene una sección transversal de la pieza. El polvo que rodea esta sección se retira y se reaprovecha en las capas subsecuentes hasta completar la fabricación de  
10 la misma (Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B. Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing; Springer, 2010).

El modelado por deposición de fundido (del inglés Fused Deposition Modeling, FDM), es otra técnica en la que se hace pasar un filamento polimérico por una micro-extrusora para depositarlo capa a capa, permitiéndose la solidificación de  
15 cada una, hasta completar la pieza o parte de pieza diseñada (Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B. Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing; Springer, 2010). Los filamentos utilizados se obtienen mediante un proceso de extrusión en el que se hace uso de determinados materiales de partida, usualmente en forma granulada o pellet.

20 La estereolitografía es una técnica por la que una pieza tridimensional es generada por la deposición capa a capa, en este caso de una resina, en un proceso de fotopolimerización: un haz láser UV se mueve de acuerdo a un patrón controlado por ordenador para realizar la antedicha deposición (Sánchez-Salcedo, S. et al. Chem. Eng. J. Amsterdam, Neth. 2008, 137, 62).

25 Los materiales para fabricación aditiva pueden clasificarse según la metodología empleada para su elaboración. Así, entre las diversas técnicas descritas en la bibliografía, cabe destacar las siguientes, agrupadas por su carácter físico o químico:

Vía química

- Solución de precursores: Los nanoaditivos, funcionalizados o no según convenga para favorecer la dispersión (Raquez, J.-M., et al. Prog. Polym. Sci. 2013, 38, 1504), son introducidos en solución junto al polímero, previamente  
5 solubilizado, y los catalizadores requeridos en cada caso (Shameli, K., et al. Int. J. Nanomed. 2010, 5, 573), (Fortunati, E., et al. J. Food Eng. 2013, 118, 117), (Pillai, S. K., et al. J. Appl. Polym. Sci. 2013, 129, 362).

- Polimerización en emulsión: Partiendo del monómero iniciador del polímero, se lleva a cabo la dispersión de nanoaditivos en la solución que contiene dicho  
10 monómero y los catalizadores requeridos en cada caso para lograr la polimerización in situ (Ding, X., et al. Mater. Lett. 2004, 58, 3126), (Ye, D., et al. J. Appl. Polym. Sci. 2012, 125, E117), (Li, Q.-h., et al. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 2013, 23, 1421).

Vía física

15 - Extrusión: Se realiza una mezcla en caliente de los precursores (nanoaditivo y matriz polimérica) en un equipo diseñado al efecto de homogenizar y comprimir la mezcla a través de una boquilla, de modo tal que se obtenga un hilo del material nanocompuesto. Dicho hilo es utilizable en máquinas para fabricación aditiva (Jonoobi, M., et al. Compos. Sci. Technol. 2010, 70, 1742), (Villmow, T., et al.  
20 Polymer 2008, 49, 3500), (Eyholzer, C., et al. J. Polym. Environ. 2012, 20, 1052).

- Mezclado en fundido: Los nanoaditivos se añaden al polímero en caliente, a una temperatura superior a la de fusión del mismo (Iwatake, A., et al. Composites Science and Technology 2008, 68, 2103), (Goodridge, R. D., et al. Polym. Test. 2011, 30, 94). El procedimiento es similar al anterior, si bien el material no se  
25 procesa en forma de hilo sino como material granulado o pellet, que por ulterior procesado adquiere utilidad en distintos procesos de fabricación aditiva.

- Otros: Se contemplan varias formas de elaboración de nanocompuestos vía física, normalmente vinculados a la extrusión, como etapa previa a ésta. Molienda (Qian, Z., et al. Polym. Eng. Sci. 2012, 52, 1195) (Saleem, I. Y.; Smyth, H. D. C.

AAPS PharmSciTech 2010, 11, 1642), (Takamatsu, H., et al. J. Ceram. Soc. Jpn. 2006, 114, 332), mezclado mecánico (Eyholzer, C., et al. J. Polym. Environ. 2012, 20, 1052), extracción supercrítica (obtención de encapsulados y co-precipitados por extracción de los solventes mediante CO<sub>2</sub> supercrítico) (Montes, A., et al. The Journal of Supercritical Fluids 2012, 63, 92); son otras de las posibilidades que contempla la bibliografía para la elaboración de nanocompuestos.

La investigación en materiales para fabricación aditiva ha tenido concreción industrial en el desarrollo de diversas patentes referidas a procedimientos de fabricación propiamente dichos y para elaboración de los materiales precursores implicados. En concreto, para elaboración de nanocompuestos poliméricos conteniendo grafeno por solución de precursores (Gauthy, F., et al. Solvay SA, Patente WIPO, 2013, N° WO2013127712 (A1)), elastómeros aditivados con nanoarcillas por mezclado mecánico (Ebrahimian, S., et al. AlphaGary Corporation. Patente USPTO, 2004, N° US6797760 (B1)), poliamidas aditivadas con filossilicatos mediante extrusión (Presenz, U., Sutter, A. M. EMS-Chemie AG. Patente USPTO, 2005, N° US7442333 (B2)), entre otros contemplados en la bibliografía.

La presente invención consiste en la elaboración de un hilo de polímero biodegradable nano-aditivado, por medio de la técnica de extrusión previo recubrimiento mecánico del polímero en molino de bolas. Lo novedoso de la invención planteada estriba en realizar un recubrimiento superficial del polímero con el nanoaditivo, en lugar de perseguirse el perfecto mezclado mecánico o químico, de forma previa a la extrusión. La dispersión se logra por la homogenización que el husillo rotatorio de la máquina correspondiente es capaz de conferirle a la mezcla en caliente del polímero recubierto de nanoaditivo. De esta forma se logra un proceso de elaboración simple, no descrito previamente.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La fabricación aditiva se realiza siguiendo un concepto fabril donde los procesos convencionales para la obtención de piezas para uso industrial y de consumo, basados en distintas técnicas de mecanizado que dan lugar a una fabricación en procesos escalonados, son superados por la obtención de piezas de forma automática y en un solo proceso más rápido y con menores mermas de material. Sin embargo, la implementación a escala industrial de estos nuevos procesos de producción requiere un esfuerzo investigador orientado a minimizar costes de material y equipamiento, de modo que los procesos de fabricación aditiva resulten más rentables que los convencionales. Con lo anterior y lo que se deduce del estado de la técnica descrito en el apartado previo, ese antedicho esfuerzo investigador en materiales de partida para fabricación aditiva queda justificado. Al problema de proporcionar nuevos materiales para fabricación aditiva que mejoren los convencionales, principalmente polímeros puros, pretende dar solución la presente invención.

En este sentido, se ha planteado un procedimiento para elaborar materiales de partida para fabricación aditiva por vía física, consistente en el recubrimiento superficial de gránulos poliméricos por nanoaditivos que mejoren algunas de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas. En particular, y sin perjuicio de la aplicabilidad del procedimiento que se explica más adelante, se ha trabajado con polímeros biodegradables. Los polímeros biodegradables suman a esta ventaja ambiental el hecho de proceder de fuentes renovables, no vinculadas al consumo de combustibles fósiles. Sin embargo, sus propiedades mecánicas son pobres y, a este respecto, la inclusión de nanoaditivos de diversa naturaleza ha demostrado resultar de interés a la hora de mejorar dichas propiedades, e incluso introducir conductividad eléctrica en un material inicialmente aislante como son los polímeros, entre otras mejoras.

En definitiva, el objeto de la invención es proporcionar una solución al problema de la elaboración de nuevos materiales para fabricación aditiva, aportando materiales nanocompuestos y un procedimiento que permita mayor simplificación

técnica que otros aplicados, al tiempo que se ha perseguido la mejora de propiedades de materiales de uso convencional en fabricación aditiva por la inclusión de nanoaditivos, siguiendo el procedimiento de elaboración que describe seguidamente la presente invención.

- 5 A la concreción del objeto de la invención se ha ideado un procedimiento para elaborar materiales de partida para fabricación aditiva, consistente en un proceso secuencial en dos etapas que pasa a describirse detalladamente. En primer lugar se realiza un recubrimiento mecánico basado en introducir en un equipo de molienda oportuno, concretamente un molino de bolas planetario, el polímero de partida en  
10 forma de gránulos y el nanoaditivo correspondiente junto con una carga adecuada de elementos móviles, que procuren el contacto entre el polímero granulado y el nanoaditivo. En segundo lugar, el material así preparado se somete a mezclado en fundido con extrusión para obtenerse un filamento de material nanocompuesto, lográndose la homogenización del nanoaditivo por dispersión a través de la matriz  
15 polimérica.

- El molino de bolas planetario es un equipo consistente en un plato giratorio sobre el que se fija el vaso de molienda, permitiéndosele no obstante el movimiento de rotación (de ahí la denominación planetario: el mecanismo de giro del conjunto plato-vaso de molienda es análogo a la cinemática celeste). El equipo le transmite  
20 al recipiente de molienda, o vaso propiamente dicho, una velocidad angular de giro durante un determinado tiempo. Los elementos móviles introducidos en el vaso de molienda, bolas a la sazón, son sometidos a un movimiento aleatorio causado por la propia fuerza centrífuga que el vaso, por estar girando, le confiere a las bolas y sus propias colisiones. De esta manera, el polímero introducido como  
25 materia particulada de granulometría milimétrica (pellets) es sometido a múltiples colisiones contra las bolas y paredes del vaso de molienda, produciéndose el recubrimiento superficial a través de este mecanismo, toda vez que el nanoaditivo se ha introducido como carga al vaso.

- De acuerdo a lo descrito previamente, es fundamental determinar las variables de  
30 operación para elaborar un producto final con las mejores propiedades posibles.

La extrusión es un proceso convencional en la producción de materiales para fabricación aditiva, por lo que lo novedoso en la presente invención consiste en recubrir pellets de material polimérico con el nanoaditivo, mediante el proceso de molienda descrito, como paso previo al citado mezclado en fundido con extrusión.

5 En concreto, las variables de operación para la molienda serán la carga y tipo de bolas, carga de material (polímero y nanoaditivo) al vaso, tiempo del recubrimiento y velocidad angular de giro del plato del molino.

Se ha empleado un vaso de molienda de óxido de Y-Zr, una cerámica de alta resistencia al impacto y la abrasión y bolas de lo mismo. En general, cuando se  
10 desea minimizar la granulometría de las partículas de carga a la molienda debe utilizarse bolas del menor tamaño posible. Puesto que no se desea la reducción de los pellets (y además no es posible dado su comportamiento mecánico eminentemente plástico) sino sólo el recubrimiento superficial con el nanoaditivo, se ha optado por emplear las bolas de mayor tamaño disponibles. Concretamente  
15 se ha empleado un juego de 25 bolas de 20 mm Ø. Conocida y fijada la carga de bolas es preciso determinar la carga recomendable de material al vaso. Si se carga polímero en exceso se minimizará la libertad de colisiones y con ello el grado de recubrimiento; caso contrario, el defecto de carga supondrá la deformación de los pellets por aumento del número de colisiones. Siguiendo recomendaciones  
20 técnicas del equipo las cargas de polímero y nanoaditivo deberán estar comprendidas entre 65-180 g. Finalmente, una velocidad angular del plato de molienda excesiva conlleva, por aumento del número de colisiones, la deformación de los pellets por lo que deberá llegarse a una relación de compromiso de máxima velocidad angular para menor tiempo de proceso.

25 En el contexto de la presente invención, el procedimiento descrito ha sido empleado y demostrada su utilidad para la elaboración de distintos materiales para fabricación aditiva. Entre otros, se han recubierto pellets de plásticos biodegradables tipo PLA/PHA (del inglés Polylactic acid/Polyhydroxyalkanoate) y de PLA con nanoaditivos tales como láminas de grafito de espesor nanométrico,  
30 GNP, (del inglés Graphite Nano-Platelets) y nanopartículas funcionalizadas de

Ag, Au y otros metales preciosos, para favorecer la excitación de plasmones superficiales a nanoescala. En efecto, la interacción de los plasmones, u oscilaciones cuantizadas de densidad del plasma de electrones libres de los metales, con los fotones o cuantos de luz da lugar a cambios ópticos en los materiales poliméricos por la emisión en un determinado rango del espectro visible.

La aplicación del proceso de recubrimiento para los materiales descritos ha proporcionado resultados satisfactorios, a tenor de lo observado por microscopía electrónica de barrido y microscopía de haces de iones focalizados: se observan secciones transversales de pellets donde se constata el recubrimiento superficial por la ausencia de los nanoaditivos en el núcleo polimérico.

Como parte de lo reivindicado en la presente invención, desea hacerse hincapié en la elaboración de PLA/PHA nanoaditivado con GNP. Se ha preparado mediante el procedimiento de elaboración descrito, por recubrimiento mecánico seguido de mezclado en fundido con extrusión, para obtenerse un filamento de material nanocompuesto con una homogénea dispersión del nanoaditivo en la matriz polimérica. Este material ha sido de aplicación en fabricación aditiva, concretamente mediante modelado por deposición de fundido. La determinación de propiedades térmicas ha confirmado la no degradación del polímero a la temperatura de trabajo de la máquina de fabricación aditiva antedicha. Este hecho, junto con la medición y verificación de las propiedades mecánicas, que han mejorado tanto en régimen elástico como en régimen plástico las propiedades del PLA puro convencional, convierten al filamento basado en PLA/PHA-GNP en un prometedor material para la fabricación mediante síntesis aditiva. Lo explicado se hace extensivo, de forma análoga, a otros nanocomposites involucrando los mismos u otros polímeros y otros nanoaditivos, como los mencionados con comportamiento plasmónico superficial a nanoescala incluyendo nanopartículas de metales (plata, oro u otros metales cuyos plasmones superficiales hacen posible la absorción de la luz con la energía necesaria cuando ésta incide sobre dichos metales con dimensiones a nanoescala). A estos últimos filamentos

nanoaditivados con nanopartículas metálicas con el comportamiento plasmónico indicado se les denominará “filamentos plasmónicos”.

### **MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN**

- 5 La elaboración de material a que se refiere la presente invención podrá llevarse a efecto siguiendo la secuencia que se desarrolla seguidamente.
1. Se introducirán en el vaso de molienda los pesos correspondientes a la carga de polímero y nanoaditivo junto con las bolas en las magnitudes indicadas en la descripción de la invención. Deberá ajustarse la carga de nanoaditivo al  
10 porcentaje en peso de polímero que se desee.
  2. Seguidamente, deberá fijarse el vaso de molienda al plato del molino de bolas planetario correspondiente y, una vez asegurado, fijar las condiciones de velocidad angular del plato y tiempo de molienda.
  3. Transcurrido el tiempo de molienda deberá separarse las bolas del  
15 polímero recubierto después del paso anterior y recoger el segundo como material preparado para el mezclado en fundido con extrusión.
  4. La carga de pellets se introduce en la tolva de carga de una extrusora cuyo husillo girará a una velocidad determinada forzando al polímero a atravesar el cuerpo dividido en secciones calefactadas de la misma. La máquina extrusora  
20 concluye en una boquilla de pequeño diámetro a través de la que el polímero fluirá formando un hilo.
  5. El hilo del paso cuarto debe enfriarse para su solidificación en un baño de agua dispuesto a la salida del equipo de extrusión. Finalmente el filamento así formado se recoge y se bobina convenientemente, quedando preparado para su  
25 disposición en máquinas de fabricación aditiva de modelado por deposición de fundido.

Un ejemplo de elaboración es el que sigue: 130 g de PLA junto con un 0,1% p/p de GNP, colocados junto a 25 bolas de 20 mm Ø de óxido de Y-Zr en un vaso de molienda comercial de un molino de bolas planetario Retsch modelo PM100. Esta carga se agita en el molino durante 15 min a 350 rpm lográndose el recubrimiento superficial de los pellets de PLA por el GNP. Este material se inyecta en una extrusora con una velocidad de giro del husillo de 50 rpm y las secciones calefactadas con temperaturas oscilando los 160-180 °C, para obtenerse un filamento de diámetro constante de 1,75 mm.

## 10 APLICACIÓN INDUSTRIAL

La invención incluye un procedimiento para la elaboración de filamentos de materiales nanocompuestos para fabricación aditiva así como algunas de las formulaciones descritas y reivindicadas. El objeto de aplicación industrial propiamente dicho es el filamento, que es el material de partida para máquinas de modelado por deposición de fundido, FDM.

Una vez demostrada la mejora de las propiedades mecánicas, respecto a materiales poliméricos convencionales para fabricación aditiva, por parte de los materiales desarrollados a partir del procedimiento objeto de la presente invención, el interés de este material estará vinculado al desarrollo de las técnicas de fabricación aditiva y su implantación a escala industrial, como queda indicado en el estado de la técnica.

Con vistas a dicha implementación del proceso de fabricación aditiva por FDM, también el procedimiento para la elaboración de filamentos deberá ser escalado al objeto de alcanzarse una producción de materiales de partida acorde a las necesidades de una eventual empresa desarrollada a partir de las tecnologías descritas en la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva que comprende la realización secuencial de las siguientes etapas:
  - a) Recubrimiento superficial de gránulos poliméricos con nanoaditivos, mediante un procedimiento mecánico.
  - b) Mezclado en fundido con posterior extrusión.
2. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento superficial de los gránulos poliméricos con nanoaditivos se realiza introduciendo ambos componentes en un equipo de molienda.
3. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicación 2, caracterizado porque el recubrimiento superficial de los gránulos poliméricos con nanoaditivos se realiza introduciendo ambos componentes en un molino planetario de bolas.
4. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicación 3, caracterizado porque el recubrimiento superficial de los gránulos poliméricos con nanoaditivos se realiza sobre masas de polímero comprendidos entre 65-180 g, en un vaso de molienda de óxido de Y-Zr con 25 bolas del mismo material de 20 mm Ø.
5. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicaciones 1 a 4, donde los gránulos poliméricos son polímeros biodegradables.
6. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicación 5, donde los gránulos poliméricos son del tipo PLA/PHA o PLA puro.

7. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicaciones 1 a 4, donde los nanoaditivos empleados son láminas de grafito de espesor nanométrico (GNP).
- 5 8. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicaciones 1 a 4, donde los nanoaditivos empleados son nanopartículas funcionalizadas de metales con comportamiento plasmónico superficial a nanoescala.
- 10 9. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicación 8, donde los nanoaditivos empleados son nanopartículas de plata funcionalizadas con comportamiento plasmónico superficial a nanoescala.
- 15 10. Procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva, según reivindicación 8, donde los nanoaditivos empleados son nanopartículas de oro funcionalizadas con comportamiento plasmónico superficial a nanoescala.
- 20 11. Filamentos poliméricos nanoaditivados elaborados según reivindicaciones 1 a 7.
- 25 12. Filamentos poliméricos nanoaditivados elaborados según reivindicaciones 8 a 10, que por su comportamiento plasmónico superficial a nanoescala reciben la denominación de “filamentos plasmónicos”.
13. Uso de los filamentos, según reivindicaciones 11 y 12, en fabricación aditiva mediante máquinas de modelado por deposición de fundido.



- ②① N.º solicitud: 201400404  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.05.2014  
③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 8445587 B2 (MAO et al.) 21.05.2013, columna 2, línea 27 – columna 3, línea 30; columna 10, líneas 59-62.	11
X	US 2007276077 A1 (MAO et al.) 29.11.2007, párrafos [7],[11],[22],[32]; figura 2.	11
X	HUANG WU et al. Dispersion Optimization of Exfoliated Graphene Nanoplatelet in Polyetherimide Nanocomposites: Extrusion, Precoating and Solid State Ball Milling, Polymer Composites, 2003, páginas 426 a 432, páginas 431-432.	11
A	EP 1634693 A1 (C.R. P. TECHNOLOGY S.R.L.) 15.03.2006, párrafos [18],[25-28]; ejemplos 1,2.	1-13
A	CHUNZE YAN. Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated metal powders and post processing. Journal of Materials Processing Technology, 2009, Vol. 209, páginas 5785 a 5792, página 5786.	1-13
A	IVANOVA et al. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges. Rapid Prototyping Journal, 2013, Vol. 19, No. 5, páginas 353 a 364, tabla 1.	1-13
A	JP 2005082832 A (SHINSHU UNIV) 31.03.2005, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-13

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
28.01.2015

Examinador  
A. Rúa Aguete

Página  
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08J5/00** (2006.01)

**B29C67/00** (2006.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08J, B29C, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.01.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10, 12-13	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 11	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10, 12-13	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 11	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 8445587 B2 (MAO et al.)	21.05.2013
D02	US 2007276077 A1 (MAO et al.)	29.11.2007
D03	HUANG WU et al. Dispersion Optimization of Exfoliated Graphene Nanoplatelet in Polyetherimide Nanocomposites: Extrusion, Precoating and Solid State Ball Milling, Polymer Composites, 2003, páginas 426 a 432, páginas 431-432.	
D04	EP 1634693 A1 (C.R. P. TECHNOLOGY S.R.L.)	15.03.2006
D05	CHUNZE YAN. Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated metal powders and post processing. Journal of Materials Processing Technology, 2009, Vol. 209, páginas 5785 a 5792, página 5786.	
D06	IVANOVA et al. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges. Rapid Prototyping Journal, 2013, Vol. 19, No. 5, páginas 353 a 364, tabla 1.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es el procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva mediante el recubrimiento superficial de gránulos poliméricos con nanoaditivos mediante un procedimiento mecánico, concretamente introduciendo ambos materiales en un molino planetario de bolas y una etapa posterior de mezclado en fundido con posterior extrusión. También es objeto de la invención los filamentos poliméricos nanoactivados obtenidos mediante dicho procedimiento y su utilización en métodos de fabricación aditiva.

El documento D1 divulga el procedimiento de elaboración de nanocomposites mediante el recubrimiento superficial de gránulos poliméricos con nanoaditivos introduciendo ambos componentes en un molino de bolas y una etapa posterior de mezclado en fundido con extrusión. Se obtiene un filamento polimérico nanoactivado en el que el componente polimérico puede ser cualquier polímero termoplástico o termoestable y sus combinaciones y el nanoaditivo es del tipo nanopartículas de grafito o metálicas, entre otros. El nanocomposite obtenido se somete a un proceso convencional de moldeo por inyección para la fabricación de barras de impacto para ensayos físicos. (Ver columna 3, líneas 27-30; columna 10, líneas 59-62; columna 3, líneas 1-25).

El documento D2 divulga un nanocomposite polimérico recubierto con un nanoaditivo tipo nanopartículas de grafito entre otros obtenido mediante un procedimiento de recubrimiento superficial del polímero mediante su introducción en un molino de bolas y su posterior mezclado en fundido con extrusión. (Ver figura 2).

El documento D3 divulga el procedimiento de elaboración de nanocomposites de polímeros termoplásticos tipo polieterimidadas con un recubrimiento de GNP (láminas de grafito de espesor nanométrico) como nanoaditivos, mediante las etapas combinadas de mezclado en fundido con extrusión y mezcla en un molino de bolas. Este procedimiento de elaboración permite ajustar las propiedades mecánicas y eléctricas del nanocomposite a los valores deseados. (Ver pág. 431-432).

Por lo tanto la invención tal y como se recoge en la reivindicación 11 de la solicitud carece de novedad a la vista de lo divulgado en los documentos D1 a D3. (Art. 6 LP).

El documento D4 divulga el procedimiento de elaboración de materiales de partida para fabricación aditiva mediante la mezcla mecánica de una matriz polimérica con microesferas de material vítreo y aluminio y grafito en polvo. (Ver ejemplo 2).

El documento D5 divulga el procedimiento de elaboración de un nanocomposite para fabricación aditiva mediante un procedimiento de disolución-precipitación del polímero y del nanoaditivo y posterior mezcla en molino de bolas. (Ver pág. 5786, apartado 2.2).

El documento D6 divulga el procedimiento de elaboración de nanocomposites para su utilización como materiales de partida para fabricación aditiva mediante mezclado en fundido con extrusión. (Ver pág.357, párrafo 2).

Ninguno de los documentos D1 a D6 citados o cualquier combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento de elaboración de materiales de partida para la fabricación aditiva en el que previamente a la etapa de mezclado en fundido con extrusión tenga lugar la etapa de recubrimiento superficial del polímero en un molino de bolas, lo que en cambio sí es conocido en el caso de materiales de partida para procedimientos convencionales de fabricación. Tampoco se revelan filamentos poliméricos nanoactivados por Ag, Au u otros metales preciosos para favorecer la excitación de plasmones superficiales a nanoescala obtenidos mediante el método de fabricación recogido en las reivindicaciones 8 a 10. No se encuentra por otro lado tampoco revelado el uso de los filamentos obtenidos en fabricación aditiva.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 10 y 13 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).