

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 447**

21 Número de solicitud: 201600082

51 Int. Cl.:

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

B33Y 70/00 (2015.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

27.01.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.07.2017

Fecha de la concesión:

27.04.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

08.05.2018

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
C/ Ancha, 16
11001 Cádiz (Cádiz) ES**

72 Inventor/es:

**MOLINA RUBIO, Sergio Ignacio;
RELINQUE MADROÑAL, José Javier;
HERRERA COLLADO, Miriam;
FERNANDEZ DELGADO, Natalia;
HERNÁNDEZ SAZ, Jesús;
FLORENCIAS OLIVEROS, Olivia y
RUIZ MARÍN, Nazaret**

54 Título: **Método para la preparación de nanocompuestos basados en resinas fotosensibles**

57 Resumen:

Método para la preparación de nanocompuestos basados en resinas fotosensibles.

Con este método se modifican resinas fotosensibles de aplicación en fabricación aditiva mediante las técnicas de estereolitografía 3D y procesado directo por luz. La invención contempla la introducción y estabilización de nanopartículas metálicas, a su vez preservadas de la aglomeración mediante su soporte en materiales de tipo grafeno usado como fase dispersante. La modificación de las resinas supone la preparación del material de soporte tipo grafeno, la síntesis de las nanopartículas metálicas, la dispersión de las segundas sobre el primero, en un proceso denominado de decoración, y la estabilización del material decorado en el seno de una resina fotosensible comercial.

Se obtiene una resina con propiedades plasmónicas y eléctricas de aplicación directa como material de partida en las técnicas de fabricación aditiva anteriormente citadas.

ES 2 627 447 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de nanocompuestos basados en resinas fotosensibles.

5 Sector de la técnica

La invención descrita implica el desarrollo de un procedimiento para la producción de nuevos materiales, así como algunos de los productos desarrollados por el mismo. Dicho procedimiento consiste en la introducción y estabilización de nanopartículas, esto es, partículas con alguna de sus dimensiones características en el orden nanométrico, a través de un material de base polimérica. El procedimiento incluye una dispersión previa de las nanopartículas sobre otro material nano, tipo grafeno, que impediría la aglomeración de las primeras, entre otras funciones que se describen con mayor detalle en ulteriores apartados.

Por sus características, esta invención cabe encuadrarla genéricamente en el campo de investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales y, de forma más específica, en el área de nanomateriales, toda vez que la invención involucra la aplicación de aditivos que por su carácter nanométrico pueden considerarse nanoaditivos, conforme lo expresado líneas arriba. Los materiales que desarrolla la presente invención están concebidos, sin perjuicio de su empleabilidad en otros usos, para su aplicación como materiales de partida en técnicas de Fabricación Aditiva (FA). Por tanto, y dado el contexto actual de implantación de dichas técnicas y su eventual potencial de desarrollo, puede calificarse de alto el interés industrial en la investigación de nuevos materiales con propiedades funcionales mejoradas, respecto de los materiales convencionales en el campo de aplicación mencionado, como los que pretende consolidar la presente invención.

Estado de la técnica

La presente memoria describe una invención enmarcada en el campo del diseño y síntesis de materiales para FA. En el contexto actual de desarrollo de nuevos materiales se observa un creciente esfuerzo investigador enfocado a formular materiales con propiedades mecánicas (Goodridge, R. D., *et al.* Polym. Test. 2011, 30, 94), (Inuwa, I. M., *et al.* Polym. Compos. 2014, 35, 2029) y funcionales (Carotenuto, G., *et al.* Sci. Eng. Compos. Mater. 2011, 18, 187), (Czyzewski, J. *et al.* J. Mater. Process. Technol. 2009, 209, 5281), (De, G., *et al.* Bull. Mater. Sci. 2009, 209, 5281), (Fukushima, H., *et al.* J. Therm. Anal. Calorim. 2006, 85, 235), (Shahinpoor, M. Electrochim. Acta 2003, 48, 2343) mejoradas, al tiempo que respetuosos con el medio ambiente y seguros desde el punto de vista de la preservación de la salud e higiene de los usuarios (Dural Erem, A., *et al.* Text. Res. J. 2013, 83, 2111), (Shameli, K., *et al.* Int. J. Nanomed. 2010, 5, 573). El citado esfuerzo investigador es coherente con el propósito de obtener materiales mejorados con vistas a su implantación industrial, lo que requiere mantener la perspectiva económica en constante consideración con vistas a lograr una relación de compromiso para obtener los mejores materiales a partir de procesos más simples y rápidos.

En este sentido, la FA comprende un compendio de técnicas de fabricación industrial cuyo principio productivo se basa en la elaboración de piezas o elementos tridimensionales completos, mediante la deposición capa a capa de material, siendo cada capa la sección transversal de un modelo de la pieza generada mediante diseño asistido por ordenador (3D-CAD, del inglés *3 Dimensional - Computer Aided Design*). Básicamente, las máquinas de FA incluyen un cabezal que contiene una boquilla, extrusora, láser o cualquier otro elemento que, por distintos principios físico-químicos, depositan el material de partida y forman las piezas sobre ese material por adición sucesiva de capas. Dicho cabezal es actuado según una lógica de control, interfase entre

el modelo 3D y la máquina (Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B. Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing; Springer, 2010). La FA presenta una serie de ventajas frente a técnicas convencionales de producción. Permite una gran versatilidad de producción en tandas de tirada corta y geometría más o menos compleja y resulta más rápida y económica, por el ahorro de utillajes, material y tiempo total de los procesos, toda vez que dichos procesos de FA suelen requerir una única etapa productiva totalmente automatizada. Por lo antedicho, las técnicas de FA están logrando implantarse no solo con un enfoque destinado exclusivamente a prototipado rápido, sino también a sectores industriales específicos como el aeronáutico, naval, médico o de producción de bienes de consumo de piezas de diseño de alto valor añadido.

Existen varias familias de técnicas de FA que pueden clasificarse por su principio de formación o deposición de las capas, según si este principio está basado en extrusión, fotopolimerización, procesado de lechos de polvo o laminación, entre otros. Incluidas en esta primera clasificación se encuadran las técnicas propiamente dichas: *Fused Deposition Modelling* (FDM) y *Direct Inkjet Printing* (DIP), basadas en depositar material capa a capa a través de una extrusora o una boquilla, respectivamente; *3D-Stereolithography* (SLA) y *Direct Light Processing* (DLP), basadas en la curación capa a capa de un material fotosensible; técnicas basadas en el conformado de piezas por adición de capas a partir de lechos de polvo, fundiendo las capas mediante láser (*Selective Laser Sintering*, SLS) o una punta caliente (*Selective Heating Sintering*, SHS); por inyección directa de polvos contenidos en un aglutinante (*3D-Printing*) o mediante adición y pegado de capas de material laminado (papel, plástico o metal), como la denominada *Laminated Object Manufacturing* (LOM) (Andreas, G. Rapid prototyping; Carl Hanser Verlag, 2003).

Las resinas fotocurables, que empezaron a desarrollarse a finales de los años 1960, son materiales de una excelente resistencia mecánica y, por su facilidad de manipulación, han encontrado aplicación en el campo de la medicina, particularmente en el diseño de prótesis y en odontología (Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B. Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing; Springer, 2010). Basándose en el principio de curación mediante irradiación UV, se han desarrollado las tecnologías SLA y DLP mencionadas anteriormente. En síntesis, el fundamento de tales técnicas estriba en la generación de un haz UV que, focalizado sobre una plataforma sumergida en un tanque de resina fotocurable, es capaz de formar una sección de una pieza previamente diseñada mediante 3D-CAD. La plataforma se desplaza del tanque, de forma subsecuente, una longitud igual a la altura de capa configurada, (obteniéndose por tanto mayor resolución cuanto mayor sea el número de capas, esto es, cuanto menor sea la altura de capa), y se forman capas de forma sucesiva, de modo que la progresiva formación de éstas da lugar a la obtención de la pieza o elemento diseñado. Las técnicas SLA y DLP difieren en la aplicación de la irradiación: láser UV aplicado punto por punto sobre la superficie de la plataforma en el primer caso, lámpara de luz UV o visible proyectada contra una máscara generada con proyector en el segundo (Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B. Additive manufacturing technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing; Springer, 2010). Entre las técnicas de FA descritas en el párrafo anterior, las basadas en la curación de resinas fotosensibles, descritas en el presente, exhiben la ventaja de la rapidez, por la relativa inmediatez de formación de las capas, debido al curado inducido por la irradiación UV. Los materiales son más o menos frágiles en función de la formulación química de la resina, lo que constituye por sí mismo un campo amplio de investigación y desarrollo; no en vano es destacable la posibilidad que ofrecen las resinas de ser modificadas por inclusión y estabilización de aditivos en su seno previo sometimiento al curado UV, para diversos propósitos de mejora de propiedades.

La presente invención se aplica a formular nuevos materiales haciendo uso de esta posibilidad de modificación ofrecida por las resinas fotopolimerizables de aplicación en SLA y DLP, esto es, a modificar el material de partida de dichas técnicas. En particular, se pretende efectuar la introducción en resinas de aditivos nanoparticulados. Se considera nanopartícula todo material que presente al menos una de sus dimensiones en el orden nanométrico. Las propiedades macroscópicas de los materiales son muy variables en la escala nanométrica, lo que dota a los aditivos nanoparticulados de un especial interés a la hora de formular nuevos materiales nanocompuestos, o nanocomposites, por la posibilidad de modificar y controlar propiedades funcionales no detectables en el material prístino (Haghi, A. K.; Zaikov G.E. Update on nanofillers in nanocomposites: from introduction to application; Smithers Rapra, 2013).

Las nanopartículas metálicas en particular han suscitado atención científica en años recientes debido al efecto del confinamiento cuántico en las propiedades electromagnéticas y ópticas. Así, las nanopartículas de metales preciosos como Au y Ag presentan picos de absorción muy fuertes en el espectro UV/visible debido a la oscilación colectiva de los electrones asociados a las nanopartículas, en un efecto denominado de oscilación resonante plasmónica de superficie. En definitiva, los efectos plasmónicos exhibidos por nanopartículas de Au y Ag resultan de especial interés para la preparación de materiales para catálisis, sensores, marcación biológica y medicina (Abargues, R., *et al.* New J. Chem. 2009, 33, 913).

Existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas, si bien éstas presentan el inconveniente de la tendencia natural a aglomerarse formando un material masivo carente de las propiedades debidas al confinamiento cuántico, por razón del tamaño y geometría de las nanopartículas. La bibliografía recoge distintos procedimientos para la estabilización de las nanopartículas, lo que resulta crucial al objeto de la presente invención a la hora de transferir las propiedades funcionales de dichas nanopartículas a un material nanocompuesto basado en resinas fotosensibles. Así, pueden distinguirse los métodos por los que las nanopartículas metálicas se embeben en una matriz polimérica hidrosoluble, como alcohol polivinílico (PVA) o polivinilpirrolidona (PVP) (Abargues, R., *et al.* Nanotechnology 2008, 19, 355308/1), (Hedge, M. S., *et al.* Solid State Ionics 1996, 93, 33), (Silvert, P.-Y., *et al.* J. Mater. Chem. 1996, 6, 573), de aquellos en que se dispersan las nanopartículas sobre materiales tipo grafeno.

En lo concerniente a estos últimos materiales tipo grafeno, cabe mencionar las nano láminas de grafeno (*Graphene Nanoplatelets*, GNP), el óxido de grafeno (*Graphene Oxide*, GO) y el óxido de grafeno reducido (*Reduced Graphen Oxide*, RGO). Estos materiales consisten en estructuras laminares donde los carbonos se enlazan formando hexágonos mediante enlaces covalentes de geometría plana. Destacan por sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas y relativos bajo coste de producción y facilidad de dispersión en polímeros por su capacidad de exfoliación (Inuwa, I. M., *et al.* Polym. Compos. 2014, 35, 2029), (Fukushima, H., *et al.* J. Therm. Anal. Calorim. 2006, 85, 235). De esta forma se encuentran artículos y patentes en la bibliografía que involucran la dispersión de nanopartículas metálicas sobre materiales tipo grafeno, lo que se denomina decoración, y hacen referencia a métodos varios de síntesis y dispersión de las partículas para decoración. En algunos trabajos resultan de interés las propiedades de las nanopartículas metálicas y en otros la potenciación que de las propiedades del soporte tipo grafeno induce la decoración. En el caso primero cabe destacar el uso de nanopartículas de Au sobre GO para la preparación de electrodos con propiedades eléctricas mejoradas (Lee, P. M., *et al.* Thin Solid Films 2015, 584, 85). Asimismo se encuentra en la literatura un trabajo consistente en la dispersión de nanopartículas de Au sobre RGO al objeto de mejorar la resistividad en dispositivos de

memoria, si bien en este caso las partículas de Au se recubren adicionalmente de PVA (Midya, A., *et al.* Curr. Appl. Phys. 2015, 15, 706).

5 En cuanto a potenciación de las propiedades de soportes tipo grafeno se encuentran algunas referencias a materiales catalíticos. En particular, dispersión de nanopartículas de Au y Ag sobre GO (Chen, B., *et al.* Suzhou Inst. Nano Tech. & Nano B. Patente CPTO, 2010, N° CN101780420 (A)), Pd sobre GO (Ping, L., *et al.* Changzhou University. Patente CPTO, 2014, N° CN104028293 (A)), Au, Ag, Mo, Pd, Rh, Ru, Fe, Co y Ni sobre grafeno para aplicaciones catalíticas, fotovoltaicas y de sensores (Sun, X., *et al.* Soochow University. Patente CPTO, 2012, N° CN102500755 (A)) o fotocatalizadores para purificación de agua basados en dispersión de TiO₂, SiO₂/Fe₂O₃ sobre RGO (Gu, F. X.; Stuart, L. A Patente WIPO, 2015, N° WO2015048909 (A1)). De la misma forma puede encontrarse referencia a aplicaciones antibacterianas por dispersión mediante plasma de Ag sobre GO (Shidong, F., *et al.* Inst. Plasma Physics. Chinese Academy of Sciences. Patente. CPTO, 2014, N° CN103563984 (A)), dispositivos con aplicaciones energéticas consistentes en láminas de grafeno decoradas con nanopartículas de Pt y Ni mediante microondas (Lawrence, D., *et al.* Patente USPTO, 2013, N° US2013337351 (A1)), electrodos de baterías y supercapacitores a partir de Sn, Ge, Si, Pb y óxidos metálicos recubiertos por grafeno (Sorin, I., *et al.* BASF SE; Max Planck Gessellschaft. Patente CPTO, 2013, N° CN102917981 (A)), filtros de agua basados en la dispersión de nanopartículas magnéticas (óxidos de Fe, Co, ferrita Ni-Zn y ferrita Mn-Ni-Zn) sobre carbón activo (Parveen, S., *et al.* Council Scient. Ind. Res. Patente WIPO, 2015, N° WO2015044964 (A1)) y modificación de propiedades ópticas del GO por decoración con Au, Ag, Ti, Cr, Cu, Er y oxidas metálicos (Hun, K. J., *et al.* Korea Sci. Inst. & Tech. Patente KIPO, 2015, N° KR101449658 (B1).

En definitiva, la presente invención pretende la dispersión de metales nanoparticulados en matrices poliméricas, resinas fotosensibles, como material de partida para las técnicas de SLA y DLP, sin perjuicio de las aplicaciones que al margen de las indicadas se deriven. El objeto de la modificación del material es incidir en la variación y mejora de sus propiedades ópticas, y eventualmente eléctricas, de modo que mediante las técnicas de FA mencionadas puedan obtenerse piezas o partes funcionales. La invención contempla la decoración de materiales tipo grafeno mediante nanopartículas metálicas, como las que se referencian en el estado de la técnica, persiguiendo el doble fin de evitar la aglomeración de las mismas y así facilitar su dispersión en las matrices de resina fotosensible.

Descripción de la invención

40 La presente invención pretende dar solución al problema de la modificación de resinas fotosensibles de utilidad en SLA y DLP. Las resinas convencionales permiten obtener piezas, a partir de la aplicación de las técnicas de FA anteriores, con unas propiedades mecánicas medianas y carentes de otras propiedades funcionales. El método que se describe en esta memoria, para la preparación de resinas modificadas, abre un abanico de posibilidades en lo que atañe a conferir propiedades eléctricas y ópticas a los materiales producidos mediante SLA y DLP, lo que repercutirá en la ampliación de su campo de aplicabilidad y la posibilidad de preparar dispositivos que aprovechen las propiedades citadas.

50 Del estado de la técnica anteriormente descrito se infiere que lo novedoso de la presente invención dimana de la aplicación de métodos de síntesis, ya consolidados por su comunicación por medio de patentes y publicaciones científicas, a la solución del problema planteado. No se ha encontrado en la bibliografía planteamiento alguno en lo concerniente a preparación de resinas fotosensibles modificadas con materiales tipo

grafeno decorados por nanopartículas metálicas con aplicaciones eléctricas y ópticas, siendo este precisamente el problema que resuelve la presente invención. En la bibliografía normalmente la decoración de materiales tipo grafeno, como se desprende del estado de la técnica, persigue la optimización de las propiedades del soporte. En el caso de la presente invención se persigue eliminar la necesidad de recubrir con materiales poliméricos las nanopartículas metálicas y facilitar su dispersión gracias a la decoración de material tipo grafeno, que pasa en este caso a prestar una funcionalidad auxiliar, evitando la aglomeración de las nanopartículas y facilitando su dispersión en la búsqueda de la modificación de propiedades de la resina prístina.

Sirva la introducción efectuada hasta este punto al fin de justificar lo novedoso de la invención que se describe seguidamente. La preparación del material de partida para SLA y DLP por modificación de resinas fotosensibles consiste en la siguiente secuencia de procesos: síntesis del soporte tipo grafeno, síntesis de las nanopartículas, decoración del soporte con las nanopartículas y mezclado y estabilización en la resina del aditivo.

El soporte es un material tipo grafeno (GNP, GO o RGO). Pueden adquirirse comercialmente o sintetizarse. En el caso del GNP, su obtención se basa en la intercalación ácida y posterior expansión térmica del grafito natural. Más concretamente, se prepara una mezcla acida H_2SO_4/HNO_3 (4:1 v/v) y se añade y agita durante varias horas el grafito natural. El sólido se filtra y lava hasta eliminar las trazas de ácido y se seca en estufa posteriormente para eliminar la humedad. Seguidamente se somete a expansión térmica por exposición de breves segundos a temperaturas superiores a $1000^\circ C$. Las GNP se obtienen después de la exfoliación por sonicación en baño de US, en un medio acuoso o alcohólico, del grafito expandido. La obtención del GO sigue el método Hummers: a partir de grafito natural se induce una fuerte oxidación por adición de $KMnO_4$ en medio ácido. La reacción se termina por adición de H_2O_2 que adicionalmente diluye los restos metálicos del $KMnO_4$. El sólido obtenido se centrifuga y se lava hasta neutralizar las trazas de ácido y se seca en estufa. De esta forma se logra obtener capas de grafito intercaladas con grupos funcionales oxigenados, lo que induce una repulsión electrostática entre las capas que permite evitar aglomeraciones y facilita la decoración y dispersión posteriores. Un tratamiento subsiguiente de reducción en hidracina permite eliminar los grupos funcionales oxigenados para obtener el RGO, un material tipo grafeno con pocos apilamientos de láminas. Este material presenta propiedades eléctricas muy próximas al grafeno ideal, que consiste en una lámina individual de átomos de C unidos por enlaces covalentes planos, si bien tiende a formar aglomerados inmediatamente después de la exfoliación.

Comoquiera que se haya obtenido el material tipo grafeno, la decoración del mismo mediante nanopartículas metálicas requiere una exfoliación previa, que se realizara mediante baño de US o haciendo uso de una sonda de US de mayor potencia en los casos en que el balto no sea suficiente para homogenizar la dispersión del soporte tipo grafeno. El medio de sonicación puede ser acuoso o alcohólico. Paralelamente al proceso de sonicación se preparan las nanopartículas metálicas en un proceso de síntesis consistente en la reducción de un precursor del metal hasta el estado de oxidación cero. Esta reducción se lleva a cabo en medio acuoso, a punto de ebullición y en agitación, por adición de un reductor, típicamente citrato sódico. La formación de las nanopartículas es cuasi inmediata: en el momento que se observa el viraje de color del medio líquido deben retirarse la agitación y el calentamiento y aislarse el medio de reacción de la luz a fin de evitar la aglomeración de las nanopartículas y formación de metal masivo en solución.

Con las nanopartículas sintetizadas y el soporte tipo grafeno convenientemente exfoliado se procede a la decoración del mismo. Para ello se mezclan ambos medios, de reacción de las nanopartículas y de exfoliación del soporte, y se agitan mediante dispositivos

magnéticos, de varilla o sonda de US durante un tiempo determinado. La decoración supone la dispersión de nanopartículas metálicas sobre un soporte tipo grafeno, lo que implica la prevención de la aglomeración de las primeras. A resultados de lo anterior, en este punto puede retirarse la protección de la exposición a la luz. El procedimiento concluye con un filtrado del medio, a fin de retirar posibles aglomeraciones de soporte no decorado.

La dispersión final del material tipo grafeno decorado con nanopartículas metálicas se efectúa mediante mezcla (magnética, de varilla o mediante sonda US) con la resina fotosensible. Debe asegurarse la protección de la resina de la exposición a la luz, al objeto de evitar su degradación, así como prever la refrigeración pertinente en caso de que el método de mezcla seleccionado incremente la temperatura de la misma, desencadenándose la reacción de curado. Puesto que las resinas fotosensibles son formulaciones de composición variable de precursores epoxídicos y acrílicos, la mezcla de un medio acuoso como el que contiene el soporte decorado con nanopartículas y la propia resina no resulta miscible. Por ello, en este procedimiento la agitación vigorosa procura un reparto en equilibrio del nanoaditivo entre la capa de resina y la capa acuosa. Finalizada la agitación se retira la capa acuosa sobrenadante y se añade una cantidad de resina a fin de eliminar la emulsión que se forma en la interfase agua/resina como consecuencia del inevitable bajo contenido de agua. La nueva mezcla se agita nuevamente hasta obtener una resina homogénea.

Esta resina es de aplicación en SLA y DLP, por lo que mediante la transferencia de un modelo diseñado mediante 3D-CAD a la máquina correspondiente podrán obtenerse las piezas de resina modificada de forma directa tras la secuencia de síntesis descrita. Dichas piezas requieren un tratamiento post-curado consistente en un lavado en alcohol isopropílico, que diluya la resina no curada, y una subsiguiente exposición lumínica normalizada.

El procedimiento descrito confiere las propiedades plasmónicas, y eventualmente eléctricas, de las nanopartículas y el soporte a la resina fotosensible, de posible uso en las técnicas SLA y DLP, mejorando y ampliando su aplicabilidad. Por esta condición, resulta adecuado denominar "resinas plasmónicas" a tales materiales. Dicha mejora y ampliación de la aplicabilidad procede de la modificación del color de las piezas, controlando tamaño y geometría de las nanopartículas, introducción de efectos ópticos de carácter plasmónico y luminiscente y de propiedades eléctricas, lo que facultaría la obtención de piezas de geometría compleja mediante las técnicas antedichas de FA para tecnología de sensores, joyería, dispositivos electrónicos y otros bienes de consumo.

Modo de realización de la invención

La preparación de nanocomposites basados en resinas fotosensibles modificadas, por introducción y dispersión de nanopartículas metálicas soportadas sobre material tipo grafeno como fase dispersante, puede llevarse a efecto por medio de la siguiente secuencia que se detalla a título de ejemplo.

1. Síntesis de GO siguiendo el método Hummers
2. Sonicación de GO
3. Síntesis de nanopartículas de Au (Au-NP) siguiendo el método Turkevich
4. Soporte de las Au-NP sobre GO (Au-NP/GO es la designación de GO decorado mediante Au-NP)

5. Dispersión de las Au-NP/GO sobre resina fotosensible
6. Preparación de piezas y post-tratamiento normalizado

5 Se describe seguidamente punto por punto la secuencia enumerada.

1. Síntesis de GO (método Hummers)

10 Se pesa 1,5 g de grafito natural y 0,8 g de NaNO_3 y se introducen en un vaso de precipitados de 1 L colocado en baño de hielo a fin de mantener la reacción detenida hasta la adición del medio ácido y el oxidante fuerte. Se añaden 37,5 mL de H_2SO_4 y 5 g de K.MnO_4 , se retira el baño de hielo y se inicia calentamiento en placa calefactora/agitadora hasta 35°C . Se mantiene 30 min en agitación magnética. Se añaden lentamente 75 mL de agua y se observará aumento de la temperatura hasta 98°C . Se
15 mantiene 15 min en estas condiciones. La mezcla de reacción se retira de la calefacción y agitación y se mantiene 10 min enfriando en baño de hielo. Se concluye la reacción añadiendo 150 mL de agua y 12,5 mL de H_2O_2 .

20 Se procede a centrifugar la mezcla de reacción durante 3 h a 3000 rpm. Finalizado este proceso se retira el líquido sobrenadante y se lava el sólido varias veces con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. El sólido obtenido se seca en estufa a 80°C durante la noche.

2. Sonicación de GO

25 Se pesan 10,3 mg del GO obtenido del punto 1. La pesada se introduce en un vaso de precipitados y se sónica en agua durante 60 min.

3. Síntesis de Au-NP (método Turkevich)

30 Se pesan 14,2 mg de precursor de Au (K.AuCl_4) y se prepara una disolución de 25 mL del mismo. De igual manera se pesan 285,5 mg de reductor citrato sódico (Na_3Ct) y se prepara una disolución de 25 mL. Se calienta la disolución de KAuCl_4 hasta ebullición y se añaden 0,8 mL de Na_3Ct . Obsérvese el cambio de color del medio de amarillo del precursor (debida al estado de oxidación Au^{3+}) a rojo violáceo de las Au-NP. Retirar en
35 ese punto del calentamiento y permitir enfriamiento a temperatura ambiente, preservando el recipiente de la exposición luminosa a fin de evitar la aglomeración de las nanopartículas.

4. Soporte de las Au-NP sobre GO

40 Se mezcla el GO sonicado del punto 2 con las nanopartículas preparadas según el punto 3. El medio se somete a agitación magnética durante 1 h a 700 rpm. A fin de retirar las aglomeraciones de GO se efectúa un filtrado a gravedad usando papel de filtro cualitativo
45 de tamaño de poro bajo.

5. Dispersión de las Au-NP/GO sobre resina fotosensible

50 El filtrado del paso 4 se mezcla con 50 mL de resina fotosensible comercial. La mezcla se dispone en agitación magnética durante 1 h a 700 rpm. Concluida la agitación se observará formación de capa resina y capa acuosa. Se separa la capa acuosa sobrenadante y se añade 25 mL de resina fotosensible, reiniciándose la agitación magnética a 700 rpm durante 20 min. El resultado es una resina modificada homogénea con una viscosidad ligeramente inferior a la de la resina prístina.

6. Preparación de piezas y post-tratamiento normalizado

5 La resina modificada del punto 5 se vierte al tanque de la impresora SLA correspondiente. Se transfiere el modelo a la máquina y se ejecuta el procedimiento de impresión por medio del software de control de la misma. Las piezas obtenidas se retiran de la plataforma de impresión y se enjuagan en alcohol isopropílico a fin de diluir la resina no curada que impregna las piezas al ser retiradas del tanque. Se realiza un doble enjuague, en primer lugar en un recipiente de alcohol isopropílico, agitando las piezas colocadas sobre una cesta durante 2 min. Tras un período mínimo de residencia de 10 min se transfieren las piezas a un segundo recipiente de enjuague donde se mantienen durante 12 min. Las piezas se secan a temperatura ambiente y bajo una radiación luminosa homogénea durante algunos días a fin de permitir la finalización de la reacción de curación de la resina.

15 **Aplicación industrial**

20 La presente invención incluye un procedimiento para la elaboración de resinas fotosensibles modificadas de aplicación en SLA y DLP, técnicas de FA consistentes en la adición capa a capa de material por medio de la curación mediante irradiación visible o UV de una resina formulada a tal efecto. El procedimiento consiste en la decoración de un soporte tipo grafeno con nanopartículas metálicas y su posterior dispersión en la resina fotosensible. Por tanto la resina modificada en sí se constituye como el objeto de aplicación industrial de la patente, por cuanto dicha resina es susceptible de ser un material de partida novedoso para las técnicas de FA antedichas.

25 Las resinas obtenidas siguiendo el procedimiento descrito por la presente patente exhiben una modificación del comportamiento óptico con respecto a las formulaciones comerciales. La aplicabilidad del material desarrollado quedará por tanto vinculada al desarrollo de aplicaciones concretas de interés científico-tecnológico. Como se ha manifestado en la revisión del estado de la técnica, las aplicaciones de los efectos plasmónicos y eléctricos eventualmente introducidos en la resina fotosensible son numerosos en distintos campos.

35 Con vistas a la implementación productiva a una escala industrial, los procedimientos de modificación de resinas fotosensibles descritos en la presente patente deberán ser convenientemente escalados, al objeto de satisfacer las necesidades de una eventual empresa desarrollada a partir de las tecnologías descritas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la preparación de nanocompuestos basados en resmas fotosensibles, **caracterizado** por la dispersión de aditivos consistentes en la decoración con nanopartículas metálicas de materiales tipo grafeno, que se usaría como fase dispersante.
- 10 2. Método para la preparación de nanocompuestos basados en resinas fotosensibles, según reivindicación 1, que incluye la utilización de soportes tipo grafeno (nanoláminas de grafeno, GNP, óxido de grafeno, GO y óxido de grafeno reducido, RGO) sintéticos o comerciales.
- 15 3. Métodos para la preparación de nanocompuestos basados en resinas fotosensibles, según reivindicación 1, que incluye la utilización de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos.
- 20 4. Método para la preparación de nanocompuestos basados en resmas fotosensibles, según reivindicaciones 1 y 3, que en particular incluye la utilización de nanopartículas de metales preciosos (Au y Ag).
- 25 5. Método para la preparación de nanocompuestos basados en resmas fotosensibles, según reivindicaciones 1 a 4, que incluye la decoración de los soportes tipo grafeno con las nanopartículas correspondientes.
- 30 6. Método para la preparación de nanocompuestos basados en resinas fotosensibles, según reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por la dispersión y estabilización del material tipo grafeno decorado en el seno de resinas fotosensibles.
- 35 7. Resinas fotosensibles modificadas según reivindicaciones 1 a 6, de modo que se obtiene un producto que introduce propiedades eléctricas y plasmónicas a las prístinas previa aditivación.
- 40 8. Resinas fotosensibles modificadas según reivindicación 7, que por sus propiedades mejoradas reciben la denominación de resinas plasmónicas.
- 45 9. Uso de los nanocompuestos basados en resinas fotosensibles, obtenidos según reivindicaciones 1 a 6, como material de partida en Fabricación Aditiva (FA).
10. Uso de los nanocompuestos basados en resinas fotosensibles, obtenidos según reivindicaciones 1 a 6, en técnicas de FA basadas en la curación de las citadas resinas mediante estereolitografía 3D (SLA) o procesamiento directo por luz (DLP). Uso de las resinas modificadas, según reivindicaciones 1 a 6, incluyendo las propiedades descritas en la reivindicación 7, como material de partida para técnicas FA mediante máquinas de SLA y DLP.



- ②① N.º solicitud: 201600082
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.01.2016
②③ 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	MARTIN-GALLEGO, M. et al., Gold-functionalized graphene as conductive filler in UV-curable epoxy resin. Journal of Materials Science, 2015, Vol: 50, págs: 605-610, ISSN 0022-2461 (print) Doi: doi:10.1007/s10853-014-8619-z . Apartado: "Experimental".	1-8
A	WO 2015173439 A1 (UNIV DE CÁDIZ OTRI) 19.11.2015, páginas 2-3,6-9.	1-11
A	WO 2015191757 A1 (APPLIED NANOSTRUCTURED SOLS) 17.12.2015, página 12.	1-11
A	IVANOVA, O. et al., Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: Promises and challenges. Rapid Prototyping Journal, 2013, Vol: 19, págs: 353-364, ISSN 1355-2546 (print), Doi: doi:10.1108/RPJ-12-2011-0127. Tabla I.	1-11
A	CHEN YINJU et al., Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline composites filled with graphene decorated with metallic nanoparticles. Composites Science and Technology, 2013, Vol: 80, págs: 80-86, ISSN 0266-3538, Doi: doi:10.1016/j.compscitech.2013.02.024., Apartado "Experimental".	1-11
A	CHEN LIFEI et al., Thermal properties of epoxy resin based thermal interfacial materials by filling Ag nanoparticle-decorated graphene nanosheets. Composites Science and Technology, 18.01.2016, Vol: 125, págs: 17-21, ISSN 0266-3538 Doi: doi:10.1016/j.compscitech.2016.01.011. Apartado: "Experimental".	1-11

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
20.06.2016

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K3/08 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

B33Y70/00 (2015.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

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

C08J, B29B, B33Y, B82Y, C08K

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, INSPEC, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.06.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 9-11	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 9-11	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO

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	MARTIN-GALLEGO, M. et al., Gold-functionalized graphene as conductive filler in UV-curable epoxy resin. Journal of Materials Science, 2015, Vol: 50, págs: 605-610, ISSN 0022-2461 (print) Doi: doi:10.1007/s10853-014-8619-z . Apartado: "Experimental".	31.12.2014

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 un método para la preparación de nanocompuestos basados en resinas fotosensibles, las resinas fotosensibles, y sus usos.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

El documento D01 divulga un método para la preparación de nanocompuestos basados en resinas fotosensibles que comprende la dispersión de aditivos consistentes en láminas de grafeno decoradas con nanopartículas de oro en resinas fotosensibles (apartado: Experimental).

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en dicho documento se considera que el método de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 6, carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

El documento D01 también divulga unas resinas fotosensibles modificadas mediante la dispersión de unos aditivos consistentes en láminas de grafeno decoradas con nanopartículas de oro en resinas fotosensibles (apartado: Experimental).

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en dicho documento se considera que las resinas fotosensibles de la invención, según se recogen en las reivindicaciones 7 y 8, carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En relación al uso de los nanocompuestos basados en resinas fotosensibles como material de partida en procedimientos de fabricación aditiva, como se recoge en las reivindicaciones 9 a 11, no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en dichas reivindicaciones es nuevo (Art. 6.1 LP).

También se considera inventivo, ya que no sería obvio para el experto en la materia llegar a este uso a partir de la información divulgada en el estado de la técnica (Art. 8.1LP).