

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 930**

21 Número de solicitud: 201630581

51 Int. Cl.:

C04B 35/626 (2006.01)

B29B 15/08 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/636 (2006.01)

B29C 67/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

05.05.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.11.2017

Fecha de concesión:

08.06.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

15.06.2018

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
(100.0%)**

**Plaza de la Universidad, 2
02071 ALBACETE (Albacete) ES**

72 Inventor/es:

**CANALES VÁZQUEZ, Jesús;
SANCHEZ BRAVO, Gloria Begoña;
MARÍN RUEDA, Juan Ramón;
YAGÜE ALCARAZ, Vicente y
LÓPEZ LÓPEZ, Juan José**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA BARBOTINA CERÁMICA PARA LA FABRICACIÓN DE HILOS PARA IMPRESIÓN 3D-FDM, BARBOTINA QUE SE OBTIENE E HILOS CERÁMICOS**

57 Resumen:

La presente invención es un procedimiento de obtención de una barbotina cerámica para la fabricación de hilos para impresión 3D-FDM que comprende añadir un polisacárido, un glicol o una etanolamina como agente gelificante a una suspensión de material cerámico para obtener dicha barbotina cerámica. La invención también comprende el cuerpo en verde obtenido de esa barbotina y los hilos cerámicos extruidos a partir de dicho cuerpo en verde.

ES 2 640 930 B1

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

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA BARBOTINA CERÁMICA PARA LA FABRICACIÓN DE HILOS PARA IMPRESIÓN 3D-FDM, BARBOTINA QUE SE OBTIENE E HILOS CERÁMICOS

5 **SECTOR TÉCNICO**

La invención es un procedimiento para la fabricación de filamentos para impresión en 3D por la técnica de modelado por deposición fundida de materiales cerámicos, con aplicación en el sector médico y tecnológico, o interiorismo y en la producción de útiles de necesidad cotidiana.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las técnicas de prototipado rápido han experimentado un excepcional desarrollo en los últimos años, especialmente debido al auge de las técnicas de impresión 3D. Estas técnicas permiten fabricar piezas de una manera rápida y efectiva evitando procesos de mecanizado posterior, de una manera relativamente directa y sencilla a partir del

15

Existen diversas tecnologías para la impresión 3D, como son la estereolitografía (SLA), el sinterizado selectivo por láser (SLS) o el modelado por deposición fundida (FDM). A pesar de que las dos primeras ofrecen una gran versatilidad y gran nivel de acabado de las piezas, la FDM goza de una mayor proyección en el mercado debido al bajo coste de la impresora y de los materiales empleados.

20

La técnica FDM se basa en la capacidad de depositar finas líneas del material fundido que, al enfriar, resultan en la pieza diseñada previamente por el software. Se trata por tanto de una técnica que encuentra aplicación con multitud de polímeros termoplásticos como ácido poliláctico (PLA), acetonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o nylon. Sin embargo, está muy limitada en el caso de los materiales cerámicos, ya que éstos no presentan transiciones vítreas ni puntos de fusión en los rangos de temperaturas empleados habitualmente en el procedimiento (hasta un máximo de 250-270°C) y por tanto no pueden someterse a un proceso FDM de forma directa. Así, se requiere la combinación del cerámico que se desea obtener con un termoplástico. El composite resultante sí puede someterse al proceso de impresión FDM y tras un tratamiento térmico los restos orgánicos se eliminan quedando únicamente la pieza

30

35

En la técnica se ha descrito la fabricación de piezas cerámicas por 3D-FDM, pero siempre orientadas a aplicaciones de baja temperatura y con una carga de cerámico de aproximadamente el 50% en peso (I. Zein et al., "Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications" Biomaterials 23, p.1169–1185, 2002; S.J. Kalita et al., "Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling", Materials Science and Engineering C 23, p.611–620, 2003). Sin embargo, los productos resultantes de estos procedimientos no presentan ninguna estabilidad mecánica a altas temperaturas, y colapsan.

La textura cerámica o metálica se puede obtener con otros productos (series poro-lay, ira-brick) pero asimismo colapsan al incrementar la temperatura (<http://ira3d.com/shop/ira-brick/?lang=en>)

En la técnica sólo se ha descrito un producto cerámico que presente estabilidad tras el tratamiento, que se ha comercializado con el nombre de Lay-Ceramic. El hilo que utiliza es una arcilla con un coeficiente de contracción del 20-25% según la información recogida en el sitio web del producto (<https://www.matterhackers.com/store/3d-printer-filament/layceramic-3.00mm>). Esta alta contracción es debida a que el hilo presenta un contenido en componentes orgánicos hasta 40%, lo cual es muy elevado, además de que probablemente no incorpora los adecuados. El producto está restringido a arcillas, no pudiendo ser extensible al resto de materiales cerámicos que requieren un proceso de sinterización para conformar la pieza final.

En la Universidad de Rutgers se publicaron unos trabajos en los que se obtenían piezas cerámicas por impresión 3D usando una impresora especialmente modificada de Stratasys (M. Allahverdi et al., "Modeller 3D", Journal of the European Ceramic Society 21, 2001, 1485–1490). Uno de los artículos describe el desarrollo de un ligante para la impresión 3D a partir de la combinación de poliolefinas que combinan un carácter aglomerante, plastificante y adhesivo, y que se descompone por encima de los 300°C (T.F. McNulty, Mohammadi, A. Bandyopadhyay, S.C. Danforth, and A. Safari, "Development of a Binder Formulation for Fused Deposition of Ceramics (FDC)", Rapid Prototyping Journal 4 [4], p.144-50, 1998). Esta elevada temperatura de

descomposición implica también necesariamente temperaturas también altas de impresión, lo que dificulta su uso en impresoras 3D convencionales para las que están destinados los kits distribuidos en el mercado.

- 5 En la preparación de un cuerpo en verde, que debe ser fácilmente moldeable, se requiere el uso de diversos agentes dispersantes en función del cerámico que se desee procesar. En otras palabras, cada sistema cerámico requiere de un estudio previo para obtener un cuerpo en verde que produzca hilos para su posterior uso en FDM.

10

En el alcance de la presente solicitud se define “cuerpo en verde” como la mezcla de un material cerámico con los agentes orgánicos adecuados que conforman un material compuesto moldeable listo para ser extruido por la impresora.

- 15 La solicitud KR 20150042660 A describe una mezcla de PLA con cerámicos para impresión 3D. De nuevo no se obtiene una pieza estable. Reproducido el procedimiento en el laboratorio de los inventores da lugar a piezas con apariencia cerámica, pero que no retienen su forma a alta temperatura debido a que no se emplea ningún agente gelificante ni ligante que permita la retención de la estructura a
- 20 temperaturas por encima de la transición vítrea del termoplástico. Por tanto, el documento se debe considerar una mera divulgación en el mismo campo tecnológico que no aporta ninguna enseñanza que sugiera la presente invención.

- La CN103922755 A describe la invención de un material y un proceso para la
- 25 impresión 3D de partes cerámicas. El proceso incluye la mezcla del cerámico con 3 aglomerantes distintos en estado sólido siendo alguno de ellos un compuesto inorgánico, por lo que el proceso de fabricación se asemeja al de las sales fundidas. El resultado es que finalmente se pueden imprimir piezas por impresión 3D pero con un requerimiento de temperaturas mucho más elevado que las convencionales en FDM,
- 30 lo que limita su uso.

- El problema que plantea la técnica es la obtención de un hilo de material cerámico con carga cerámica alta para la impresión en 3D-FDM de piezas estables. La solución propuesta por la presente invención es un lodo o barbotina que incorpora durante su
- 35 procesado un agente gelificante.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención es un procedimiento de obtención de una barbotina cerámica para la fabricación de hilos para impresión 3D-FDM, que comprende añadir un polisacárido,
 5 un glicol o una etanolamina como agente gelificante a una suspensión de material cerámico.

En el alcance de la presente invención se define "material cerámico" como un material inorgánico, típicamente de elementos metálicos combinados con no metálicos por
 10 enlaces preferentemente iónicos, aislante eléctrico y térmico con una temperatura de fusión y resistencia mecánica muy elevada, un módulo de Young también elevado y un modo de rotura frágil que reflejan su nula plasticidad, y perfectamente caracterizados en la técnica.

En el alcance de la presente invención se define por "barbotina" una emulsión homogénea de cerámico y agentes orgánicos con elevada viscosidad, típicamente 0.1-
 15 1.0 Pa·s y estable en el tiempo.

En un aspecto particular, la invención comprende preparar una suspensión de un material cerámico, preferiblemente entre 30-70% en peso respecto del total de la
 20 disolución, en al menos un alcohol y/o una cetona de cadena C_1-C_8 ; añadir un polisacárido, un glicol o una etanolamina como agente gelificante; añadir una resina vinílica o carbonato de polialquilo como aglutinante; añadir un ftalato, terpineol, poliolefina, termoplástico o mezclas de ellos como agente plastificante; y calentar a
 25 una temperatura de entre 60-150°C para obtener dicha barbotina cerámica.

En un aspecto particular del procedimiento la secuencia de adición de los componentes después del cerámico cambia de orden o son simultáneas, así como también se puede calentar desde el principio.

30

En un aspecto muy preferible, dicho gelificante está presente en relación de 1:4 a 1:20, más preferiblemente 1:6 a 1:10, en peso con respecto al cerámico. En otro aspecto preferible dicho polisacárido está seleccionado entre metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, pectina o agar. En otro aspecto preferible más, dicho glicol
 35 está seleccionado entre etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol. En otro más, dicha

etanolamina está seleccionada entre monoetanolamina, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina.

5 En otro aspecto preferible dicho aglutinante está presente en relación de 1:3 a 1:20, preferiblemente 1:3 a 1:8, en peso respecto al cerámico. En otro aspecto muy preferible, dicha resina vinílica aglutinante es polivinil alcohol, polivinilo o butiral de polivinilo.

10 En otro aspecto muy preferible más, dicho agente plastificante está en relación de entre 1:5 a 1:10, preferiblemente 1:6 a 1:9, en peso también respecto del cerámico. En un aspecto preferible, dicha poliolefina es polietileno, polipropileno o polibutileno. En otro aspecto más dicho termoplástico es políácido láctico (PLA) o acrilonitrilo butadieno estireno (ABS).

15 Opcionalmente se añade también antes de la etapa del calentamiento un lubricante que facilita la impresión del hilo y la textura de la pieza, preferiblemente cera o parafina, en relación de entre 1:36 a 1:200 en peso respecto del cerámico. Para la extrusora de los inventores era muy recomendable su inclusión y todos los ejemplos en que el cuerpo en verde se ha extruido la incorporan; sin embargo, otros sistemas
20 pueden prescindir de dicho lubricante para obtener los hilos de la invención.

El calentamiento entre 60°C y 150°C consigue homogenizar la mezcla, y además resulta en la eliminación parcial de los disolventes orgánicos. Por eso la proporción del cerámico aumenta relativamente al resto de componentes según avanza el
25 procedimiento de obtención.

Una proporción de agente gelificante inferior a 1:20 con respecto a cerámico da como resultado un cuerpo en verde heterogéneo que no es apto para su posterior extrusión y uso en impresión 3D-FDM. Si dicha proporción es superior a 1:4 el cuerpo en verde
30 resultante se podrá extruir y alimentar a la impresora, pero las piezas resultantes se deforman tras el tratamiento térmico.

La incorporación del agente gelificante garantiza una buena dispersión de las partículas cerámicas independientemente de su naturaleza. Se ha observado que el
35 agente gelificante hace que la distribución de partículas en el cuerpo en verde sea

homogénea y estable en el tiempo de una manera sencilla y eficaz, de forma que el procedimiento resulta extensible a una amplia variedad de materiales cerámicos como óxidos y carburos. En resumen, facilita el procesado de los hilos a partir del cuerpo en verde que se obtiene de dicha barbotina, hilos que combinan la plasticidad y elasticidad adecuadas para su empleo en impresoras 3D-FDM convencionales.

Proporciones inferiores a 1:20 de agente aglutinante darán lugar a cuerpos en verde que pierden su forma durante el tratamiento térmico, mientras que los obtenidos con proporciones superiores a 1:3 resultarán extraordinariamente duros y quebradizos, incompatibles con el posterior proceso de impresión 3D.

Cantidades inferiores a 1:10 de agente plastificante hacen que la plasticidad del cuerpo en verde sea insuficiente para su posterior extrusión en forma de hilo y uso en impresión FDM, mientras que cantidades superiores a 1:5 darán como resultado piezas fácilmente extruibles pero que debido al exceso de materia orgánica no retendrán forma tras tratamiento térmico. El efecto del plastificante es, en cierta medida, antagonista al del aglutinante: cantidades muy elevadas dan lugar a un cuerpo que se puede extruir pero que tras el proceso de impresión no retiene forma.

La barbotina resultante se deja enfriar a temperatura ambiente dando lugar a un cuerpo en verde flexible que puede ser extruido con facilidad para formar hilos o filamentos, fácilmente manejables y almacenables para impresión 3D-FDM en impresoras convencionales.

La inclusión del agente gelificante según la invención permite que las partículas de cerámico se mantengas dispersas en un fluido como la barbotina durante la constitución del cuerpo en verde. Asimismo, permite la creación de una estructura de red interconectada de las partículas cerámicas, que con la adición de agentes aglomerantes y plastificantes da como resultado un cuerpo en verde con una carga de cerámico de hasta el 85% en peso. Este cuerpo en verde puede ser extruido, bobinado y posteriormente empleado en impresoras 3D convencionales. Las estructuras resultantes mantienen la estabilidad a temperaturas elevadas; hasta 1600°C en el caso de Al_2O_3 o carburos y en todo caso hasta al menos $0,75 T_m$ del material cerámico (T_m : temperatura de fusión). Además, la pieza final presenta una contracción máxima

de entre el 5 y 11% según el cerámico, lo cual representa una ventaja tecnológica definitiva respecto de la técnica.

5 De forma que un aspecto preferible más de la invención es una barbotina cerámica que comprende al menos un material cerámico en una cantidad de un 55-80% en peso respecto del peso total, y una base orgánica que comprende un glicol o una etanolamina, una resina vinílica o carbonato de polialquilo, un ftalato, terpineol, poliolefina, termoplástico o mezclas de ellos.

10 Otro aspecto muy preferible es un cuerpo en verde para impresión en 3D, que comprende un material cerámico en una cantidad de 65-90% y un componente orgánico, en que dicho componente orgánico comprende un glicol o una etanolamina, una resina vinílica o carbonato de polialquilo, un ftalato, terpineol, poliolefina, termoplástico o mezclas de ellos.

15 Un cuerpo en verde adecuado para impresión debe poseer una cierta dureza, típicamente en el rango 5-50 Shore D (ISO 7619-1:2010), y plasticidad para facilitar su posterior extrusión y uso en una impresora 3D-FDM convencional (Kits Prusa o similares).

20 Al cuerpo en verde se le puede someter a un pretratamiento a 200°C durante 6 horas previo al calentamiento a temperaturas más elevadas de la extrusión. De esta manera se eliminan restos de disolvente y orgánicos más volátiles, lo que hace que la pieza final quede libre de grietas y otros defectos resultantes de la eliminación
25 excesivamente rápida de estos productos.

El procedimiento de la invención se ha probado con diversos materiales cerámicos como Al_2O_3 , ZrO_2 , derivados del CeO_2 , TiC , SiC etc., y podría aplicarse a metales, dando lugar a hilos de alta calidad, fáciles de almacenar en forma de bobina y que
30 pueden ser empleados en impresoras 3D-FDM convencionales en condiciones estándar.

El aspecto más preferible es el hilo cerámico obtenido por el procedimiento de la invención, en que dicho material cerámico puede ser cualquier cerámico, y

preferiblemente óxidos, nitruros y carburos de metales de transición, alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras.

5 Los hilos obtenidos por el procedimiento de la invención presentan la ventaja de soportar una carga cerámica elevada a la vez que resultan manejables y permiten bobinarse para su almacenamiento. Las piezas resultantes presentan un coeficiente de contracción bajo y estabilidad estructural y microestructural a temperaturas de hasta 1600 °C.

10 Tanto los hilos obtenidos por el procedimiento de la invención como las piezas impresas por FDM a partir de ellos han sido sometidos a estudios de análisis termogravimétrico, dando como resultado cargas superiores al 65% en cerámico en cualquier caso.

15 EJEMPLOS

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo, aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Obtención de un hilo con carga de alúmina Al_2O_3 al 90% en peso.

20 Se preparó una suspensión de alúmina como material cerámico de 40% en peso respecto al total de la suspensión, en una mezcla de etanol y 2-butanona en proporciones relativas 3:2. A esta mezcla se le añadió etilenglicol como agente gelificante en proporción 1:10 en peso gelificante:cerámico, y se mantuvo bajo agitación magnética hasta homogenización durante 20 minutos. Al gel resultante se le
25 añadió resina aglutinante (Polivinil butiral Butvar-98, Sigma Aldrich) en proporción 1:5 en peso aglutinante:cerámico, dibutil-ftalato como agente plastificante en proporción 1:9 en peso plastificante:cerámico, junto con una pequeña cantidad de cera de parafina en proporción 1:75 en peso cera:cerámico. La mezcla se calentó hasta 150°C manteniendo la agitación durante 20 minutos. La barbotina resultante se enfrió hasta
30 temperatura ambiente para obtener un cuerpo en verde que presentó una elevada plasticidad y dureza (superior a 35 Shore D según ISO 7619-1:2010. Tras el proceso de extrusión, los hilos obtenidos se secaron a 100°C durante 24 horas previo a su empleo en la impresora 3D. El mismo procedimiento se repitió empleando etanolamina como agente gelificante, obteniéndose idénticos resultados. De igual forma el

procedimiento se repitió empleando como agente plastificante una mezcla al 50% de dibutil ftalato y PEG-400, obteniéndose los mismos resultados positivos.

Este procedimiento fue repetido sin adicionar cantidad alguna de cera para obtener un
5 cuerpo en verde de consistencia similar e iguales valores de dureza.

Ejemplo 2: Obtención de cuerpo en verde con carga de alúmina Al_2O_3 al 85% en peso, con exceso de gelificante y en ausencia del mismo.

Se preparó una suspensión de alúmina como material cerámico de 50% en peso
10 respecto al total de la suspensión, en una mezcla de etanol y 2-butanona, en proporciones relativas 3:2. A esta mezcla se le añadió etilenglicol como agente gelificante en proporción 1:3 en peso gelificante:cerámico, y se mantuvo bajo agitación magnética 20 min hasta homogenización. Al gel resultante se le añadió resina aglutinante (Polivinil butiral Butvar-98, Sigma Aldrich) en proporción 1:6 en peso
15 aglutinante:cerámico, dibutil-ftalato como agente plastificante en proporción 1:6 en peso plastificante:cerámico junto con cera de parafina en proporción 1:75 en peso cera:cerámico. La mezcla se calentó hasta 150°C manteniendo la agitación durante 20 minutos. La barbotina resultante se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un cuerpo en verde que presentó una elevada plasticidad y muy baja dureza (inferior a 5
20 Shore D). En este caso, el cuerpo en verde se dilata de manera notable (>20%) tras un tratamiento térmico, por lo que las piezas obtenidas por impresión 3D no retienen la forma y dimensiones deseadas. El mismo proceso se repitió omitiendo el uso del gelificante, y se obtuvo un cuerpo en verde heterogéneo, duro (>60 Shore D) y quebradizo, no apto para extruir e imprimir.

25

Ejemplo 3: Obtención de un cuerpo en verde con carga de alúmina Al_2O_3 al 80% en peso, con exceso o defecto de agente aglutinante.

Se preparó una suspensión de alúmina como material cerámico de 50% en peso respecto al total de la suspensión, en una mezcla de etanol y 2-butanona en
30 proporciones relativas 3:2. A esta mezcla se le añadió etilenglicol como agente gelificante en proporción 1:6 en peso gelificante:cerámico, y se mantuvo bajo agitación magnética 20 min hasta homogenización. Al gel resultante se le añadió resina aglutinante (Polivinil butiral Butvar-98, Sigma Aldrich) en proporción 1:2 en peso aglutinante:cerámico, dibutil-ftalato como agente plastificante en proporción 1:6 junto
35 con una pequeña cantidad de cera de parafina en proporción 1:75 en peso

cera:cerámico. La mezcla se calentó hasta 150°C manteniendo la agitación durante 30 minutos. La barbotina resultante se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un cuerpo en verde que presentó una gran dureza (>70 Shore D) y apto para extrusión, aunque los hilos que se formaron fueron demasiado frágiles para su uso en impresoras FDM. El mismo proceso se repitió para una proporción aglutinante:cerámico 1:10 en peso siendo que el cuerpo en verde no retuvo las dimensiones iniciales tras el tratamiento térmico.

Ejemplo 4: Obtención de un hilo con carga de TiO₂ al 75% en peso.

Se preparó una suspensión de TiO₂ (anatasa, >99%, Sigma Aldrich) como material cerámico de 40% en peso respecto al total, disuelto en una mezcla de etanol y 2-butanona, en proporciones relativas 2:3. A esta mezcla se le añadió etilenglicol como agente gelificante en proporción 1:4 en peso gelificante:cerámico, y se mantuvo bajo agitación magnética 15 min hasta homogenización. Al gel resultante se le añadió polivinil alcohol como resina aglutinante (Alfa Aesar) en proporción 1:3 en peso aglutinante:cerámico, dibutil-ftalato como agente plastificante en proporción 1:7 en peso plastificante:cerámico junto con cera de parafina en proporción 1:36 en peso cera:cerámico. La mezcla resultante se calentó hasta 150°C manteniendo la agitación durante 10 minutos. La barbotina resultante se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un cuerpo en verde que presentaba elevada plasticidad y dureza (20 Shore D). Tras el proceso de extrusión, los hilos obtenidos se secaron a 100°C durante 24 horas, antes de su empleo en la impresora 3D.

Ejemplo 5: Obtención de una barbotina con carga del 80% de óxido de cerio dopado con 20 % de gadolinio (CGO20)

Se preparó una suspensión de alúmina como material cerámico de 60% en peso respecto al total de la suspensión, en una mezcla de etanol y 2-butanona en proporciones relativas 2:3. A esta mezcla se le añadió metil-celulosa como agente gelificante en proporción 1:10 en peso gelificante:cerámico y se mantuvo bajo agitación magnética 30 min hasta homogenización. Al gel resultante se le añadió resina aglutinante (Polivinil-alcohol, Alfa Aesar) en proporción 1:6 en peso aglutinante:cerámico, dibutil-ftalato como agente plastificante en proporción 1:6 en peso plastificante:cerámico junto con una pequeña cantidad de cera de parafina en proporción 1:75 en masa cera:cerámico. La mezcla se calentó hasta 150°C manteniendo la agitación durante 30 minutos. La barbotina resultante se enfrió a

temperatura ambiente dando lugar a un cuerpo en verde que presentó unas propiedades que combinan plasticidad y dureza (20 Shore D o superior). El cuerpo en verde es troceado y alimentado a un extrusor que generó el hilo para que emplear en la impresión 3D. El proceso se reprodujo para otras tierras raras: Sm, La, Dy con contenidos del 5, 10 y 30%, obteniéndose el mismo resultado positivo. Utilizando óxido de cerio sin dopar también se obtiene un resultado positivo.

Ejemplo 6: Obtención de una barbotina con carburo de titanio y carburo de silicio en 85%.

Se preparó una suspensión del carburo de titanio (40% en peso) en una mezcla de metanol y 2-pentanona en proporciones relativas 1:1. A esta mezcla se le añadió metilcelulosa como agente gelificante en proporción 1:9 en peso gelificante:cerámico, y se mantuvo bajo agitación magnética 15 min hasta homogenización. Al gel resultante se le añadió polivinil butiral como resina aglutinante en proporción 1:4 en peso aglutinante:cerámico, dibutil-ftalato como agente plastificante en proporción 1:8 en peso plastificante:cerámico junto con una pequeña cantidad de cera de parafina (1:75 en peso cera:cerámico) y se calentó hasta 140°C manteniendo la agitación. La barbotina resultante fue enfriada hasta temperatura ambiente para obtener un cuerpo en verde que presentó unas propiedades que combinan plasticidad y dureza (50 Shore D). El cuerpo en verde es troceado y alimentado a un extrusor para generar el hilo a emplear en el proceso de impresión 3D. En otro ejemplo similar, al sustituir el carburo de titanio por carburo de silicio se obtuvieron los mismos resultados positivos.

Ejemplo 7: Obtención de una barbotina con arcilla en 80%

Se preparó una suspensión de arcilla roja previamente desecada (60% en peso) en una mezcla de butanol y 2-butanona en proporciones 2:3. A esta mezcla se le añadió propilenglicol como agente gelificante en proporción 1:8 en peso con el cerámico y se mantuvo bajo agitación magnética 30 min hasta homogenización. Al gel resultante se le añadieron acetato de polivinilo PVA como resina aglutinante (1:4 aglutinante:cerámico), mezcla de dibutil ftalato y PEG400 al 50% como agente plastificante (1:8 en peso plastificante:cerámico) junto con una pequeña cantidad de cera de parafina (1:36 en peso cera:cerámico) y se calentó hasta 70°C manteniendo la agitación. El caso de las arcillas es particular ya que se ha observado que la eliminación de disolventes a elevadas temperaturas lleva a cerámicos ya conformados, que no se pueden moldear o someter a un posterior proceso de extrusión en forma de

hilo. La barbotina resultante fue enfriada hasta temperatura ambiente para obtener un cuerpo en verde que presentó unas propiedades que combinan elevada plasticidad y dureza (30 Shore D o superior). El cuerpo en verde es troceado y alimentado a un extrusor para generar el hilo a emplear en el proceso de impresión 3D. El procedimiento se repitió sustituyendo el propilenglicol por etilendiamina como agente gelificante, obteniéndose los mismos resultados.

Ejemplo 8: Obtención de un hilo con carga de zirconia (ZrO_2) al 80% en peso.

Se preparó una suspensión de zirconia con ZrO_2 como material cerámico del 40% en peso disuelto en una mezcla de alcohol propílico y 2-butanona en proporción relativa 2:3. A esta mezcla se le añadió etilenglicol como agente gelificante en proporciones 1:9 en peso con el cerámico y se mantuvo bajo agitación magnética 30 min hasta homogenización. Al gel resultante se le añadió polivinil-alcohol (sigma Aldrich) como resina aglutinante en proporción 1:5 en peso con respecto al cerámico, dibutil-ftalato como agente plastificante en proporciones 1:8 con el cerámico junto con una pequeña cantidad de cera de parafina (1:75 con el cerámico) y se calentó hasta 150°C manteniendo la agitación durante 30 minutos. La barbotina resultante se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un cuerpo en verde que presentó una elevada plasticidad y dureza (40 Shore D). El procedimiento se repitió sustituyendo la zirconia por una zirconia estabilizada con ytria $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$, obteniéndose los mismos resultados positivos.

Ejemplo 9: Tabla resumen de las composiciones y condiciones ensayadas con éxito.

Cerámico	Disolventes	Gelificante	Aglutinante	Plastificante	Cera	Hilo
Al_2O_3	2:3 a 3:2	1:6 a 1:9	1:3 a 1:8	1:6 a 1:9	1:75 a 1:200	Ok
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	2:3 a 3:2	1:9 a 1:10	1:4 a 1:5	1:7 a 1:8	1:36 a 1:75	Ok
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	2:3 a 3:2	1:9 a 1:10	1:4 a 1:5	1:7 a 1:8	1:36 a 1:75	Ok

$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	2:3 a 3:2	1:9 a 1:10	1:4 a 1:5	1:7 a 1:8	1:36 a 1:75	Ok
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	2:3 a 3:2	1:9 a 1:10	1:4 a 1:5	1:7	1:36 a 1:75	Ok
TiC	2:3 a 3:2	1:8	1:4	1:8	1:75	Ok
SiC	2:3 a 3:2	1:8	1:4	1:8	1:75	Ok
ZrO ₂	2:3 a 3:2	1:6 a 1:9	1:4	1:8	1:75	Ok
YSZ	2:3 a 3:2	1:6 a 1:9	1:4	1:8	1:75	Ok
Arcilla	2:3	1:6 a 1:8	1:4	1:8	1:75	Ok

Todas las relaciones se refieren a proporción en peso aditivo:cerámico.

Ejemplo 10: Obtención de piezas sólidas a partir de las barbotinas obtenidas en los ejemplos anteriores

- 5 El cuerpo en verde obtenido tras el enfriamiento de las barbotinas obtenidas en el Ejemplo 1 anterior fue troceado y alimentado a un extrusor por tolva para obtener hilos con una carga en cerámico del 90% realizándose el proceso a 70 °C a una velocidad de 4 horas/Kg. El hilo resultante tuvo un diámetro de 1,75 y 3,0 mm, acorde con el de la boquilla de la extrusora. Fragmentos de hilo de 10 mm de longitud fueron sometidos
- 10 a tratamientos térmicos de hasta 1600°C, manteniéndose la forma y dimensiones de la pieza con contracciones inferiores al 10%. Los mejores resultados se obtuvieron para fragmentos cuyo procesado había incluido un pretratamiento a 200°C durante 6 horas previo al calentamiento a temperaturas más elevadas de la extrusión.

15 Ejemplo 11: Ensayo de las piezas

- El hilo obtenido en los Ejemplos 1 y 10 se alimentó a una impresora 3D-FDM comercial (kit Prusa) para convertirse en un cubo de 10 mm de arista. La impresión se llevó a cabo a temperatura de 280°C. Se obtuvo un cubo con las dimensiones especificadas que fue sometido a un proceso de sinterización a 1500°C durante
- 20 horas. Las piezas resultantes conservaban las dimensiones y forma del cubo de partida, con una contracción inferior al 5 % en cada una de las 3 dimensiones.

Se realizaron procesos similares con formas de discos, anillas y cilindros. De nuevo, el hilo suministrado a la impresora fue transformado en los objetos diseñados, que tras el

proceso de sinterización retuvieron la forma y microestructura con contracciones inferiores al 5%. El estudio de la microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM) no reveló cambios apreciables en tamaño de grano y porosidad de las piezas obtenidas por impresión 3D tras el sinterizado en comparación con piezas
5 obtenidas por compactación de polvos y sinterizado en las mismas condiciones.

El mismo proceso se repitió con los hilos resultantes de los procesos descritos en los Ejemplos 4 a 9, con temperaturas de sinterización de $0,75 T_m$ dando a lugar a piezas estables con contracciones inferiores al 15% respecto a las del cuerpo en verde.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de una barbotina cerámica para la fabricación de hilos para impresión 3D-FDM, caracterizado por que comprende añadir un polisacárido, un glicol o una etanolamina como agente gelificante a una suspensión de material cerámico para obtener dicha barbotina cerámica.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende las etapas de:
 - a) preparar una suspensión de un material cerámico en al menos un alcohol y/o una cetona de cadena C_1-C_8 ;
 - b) añadir un polisacárido, un glicol o una etanolamina como agente gelificante;
 - c) añadir una resina vinílica o carbonato de polialquilo como aglutinante;
 - d) añadir un ftalato, terpineol, poliolefina, termoplástico o mezclas de ellos como agente plastificante; y
 - e) calentar a una temperatura de entre 60-150°C para obtener dicha barbotina cerámica.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que antes de la etapa de calentamiento e) se añade parafina o ceras a una relación de entre 1:36 a 1:200 en peso respecto al material cerámico.
4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado por que la secuencia de cualquiera de las etapas b) a e) cambia de orden, o son simultáneas entre ellas.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la relación de dicho gelificante con respecto a material cerámico es de entre 1:4 y 1:20 en peso.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha relación es de 1:6 a 1:10.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho polisacárido está seleccionado entre metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, pectina o agar.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que dicho polisacárido es metilcelulosa.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho glicol está seleccionado entre etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol.

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicha etanolamina está seleccionada entre monoetanolamina, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina.
- 5 11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que dicha resina vinílica es polivinil alcohol, polivinilo o butiral de polivinilo.
12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado por que dicha poliolefina es polietileno, polipropileno o polibutileno.
13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado por que dicho termoplástico es poliácido láctico o acrilonitrilo butadieno estireno.
- 10 14. Barbotina cerámica, caracterizada por que comprende al menos un material cerámico en una cantidad de un 55-80% en peso respecto del peso total y una base orgánica, en que dicha base orgánica comprende un glicol o una etanol-amina, una resina vinílica o carbonato de polialquilo, un ftalato, terpineol, poliolefina, termoplástico o mezclas de ellos.
- 15 15. Cuerpo en verde para impresión en 3D-FDM, caracterizado por que comprende un material cerámico en una cantidad de 65-90% y un componente orgánico, en que dicho componente orgánico comprende un glicol o una etanol-amina, una resina vinílica o carbonato de polialquilo, un ftalato, terpineol, poliolefina, termoplástico o mezclas de ellos.
- 20 16. Hilo cerámico, caracterizado por que comprende un material cerámico seleccionado entre óxidos, nitruros y carburos de metales de transición, alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras.

25



- ②① N.º solicitud: 201630581
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.05.2016
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 8568649 B1 (BALISTRERI) 29/10/2013, Columnas 3 - 5.	1,14,15
X	YANG, Xianfeng, et al. Water-Soluble Binder System Based on Poly-Methyl Methacrylate and Poly- Ethylene Glycol for Injection Molding of Large-Sized Ceramic Parts. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013, vol. 10, no 2, p. 339-347., todo el documento.	1,14,15
X	ONAGORUWA, Seyi; BOSE, Susmita; BANDYOPADHYAY, Amit. Fused deposition of ceramics (FDC) and composites. Pro SFF, Texas, 2001, p. 224-31; apartados "Introduction" y "Development of binder system for FDC".	1,16
X	PISTOR, Christoph M. Thermal properties of green parts for fused deposition of ceramics (FDC). Advanced Engineering Materials, 2001, vol. 3, no 6, p. 418-423; página 418, Tabla 1.	1,16
X	ALLAHVERDI, M., et al. Processing of advanced electroceramic components by fused deposition technique. Journal of the European Ceramic Society, 2001, vol. 21, no 10, p. 1485-1490; apartados 1-2.	1,16

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
08.11.2016

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B35/626 (2006.01)

B29B15/08 (2006.01)

C04B35/622 (2006.01)

C04B35/636 (2006.01)

B29C67/00 (2006.01)

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

C04B, B29B, B29C

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: 08.11.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-13	SI
	Reivindicaciones 1,14-16	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-13	SI
	Reivindicaciones 1,14-16	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	US 8568649 B1 (BALISTRERI)	29.10.2013
D02	YANG, Xianfeng, et al. International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 10, nº 2, p. 339-347.	2013
D03	ONAGORUWA, Seyi; BOSE, Susmita; BANDYOPADHYAY, Amit. Pro SFF, Texas, p. 224-31.	2001
D04	PISTOR, Christoph M. Advanced Engineering Materials, 2001, vol. 3, nº 6, p. 418-423.	2001
D05	ALLAHVERDI, M., et al. Journal of the European Ceramic Society, vol. 21, nº 10, p. 1485-1490.	2001

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 presente invención es un procedimiento de obtención de una barbotina cerámica para la fabricación de hilos para impresión 3D-FDM que comprende añadir un polisacárido, un glicol o una etanolamina como agente gelificante a una suspensión de material cerámica. Así mismo, tiene por objeto la barbotina cerámica resultante, un cuerpo en verde y un hilo cerámico.

El documento D01 describe un precursor cerámico para impresión 3D y un cuerpo en verde constituido por un material cerámico en un 50%-80% y una base orgánica que, comprende polivinil alcohol (60%-80%), glicerol (15%-25%) y etilenglicol (5-15%). Adicionalmente, la base orgánica puede comprender sacarosa, polimetacrilato de sodio y carboximetilcelulosa (columnas 3-5).

El documento D02 describe una barbotina que comprende un material cerámico (circona) y una base orgánica soluble en agua que comprende polietilenglicol, una parafina, fenotiazina, ácido esteárico como surfactante y dibutil ftalato como lubricante. Así mismo, se estudia la influencia del contenido de polietilenglicol en los cuerpos verdes resultantes.

El documento D03 divulga un hilo cerámico de mullita, sílice fundida y dióxido de titanio para su modelado por deposición fundida (FDM) y obtención de cuerpos en verde que se obtiene a partir de una barbotina que comprende una base polimérica de polipropileno, un taquificante, una cera y un elastómero (apartados "Introduction" y "Development of binder system for FDC").

El documento D04, relativo a las propiedades térmicas de partes verdes cerámicas a partir del modelado por deposición fundida (FDM) describe hilos cerámicos de nitruro de silicio, óxido de itrio y nitruro de boro con un contenido de los mismos del 51% en volumen y una base orgánica (acetato de vinilo etileno, acrilato de etilo de etileno, aceite mineral pesado y metoxi polietilenglicol) (página 418, Tabla 1).

El documento D05 describe unos hilos cerámicos para modelado por deposición fundida (FDM) que comprenden un material cerámico seleccionado entre titanato-circonato de plomo (PZT), niobato de plomo-magnesio-titanato de plomo, etc. y un ligante termoplástico que comprende una cera, un agente aglutinante, un agente plastificante y un taquificante (apartados 1-2).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1 y 14-16 son conocidas de los documentos D01-D05

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 2-13 y los documentos D01-D05 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un procedimiento de obtención de una barbotina cerámica que comprenda todas las etapas recogidas en dichas reivindicaciones (preparar una suspensión del material cerámico en una cetona de cadena de cadena C1-C8, añadir un polisacárido, etc.). Además dicho procedimiento no sería obvio para un experto en la materia a partir de los documentos citados..

En consecuencia se considera que el objeto de las reivindicaciones 2-13 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P)