

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 766**

21 Número de solicitud: 201830503

51 Int. Cl.:

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

B33Y 70/00 (2015.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

24.05.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.11.2019

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**FERRÁNDEZ MONTERO, Ana;
FERRARI FERNÁNDEZ, Begoña;
SÁNCHEZ HERENCIA, Antonio Javier;
GONZÁLEZ GRANADOS, Zoilo;
GONZÁLEZ LÓPEZ, Francisco Javier;
YUS DOMÍNGUEZ, Joaquín Luis;
GONZÁLEZ CARRASCO, Jose Luis y
LIEBLICH RODRÍGUEZ, Marcela**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento de obtención de una pieza por modelado por deposición de hilo fundido**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de una pieza por modelado por deposición de hilo fundido.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de una pieza de material compuesto o una pieza cerámica y/o metálica por modelado por deposición de hilo fundido. La presente invención se puede encuadrar en el área de la ciencia de los materiales y por tanto es de interés para industrias que fabrican materiales compuestos de matriz polimérica, cerámica y metal para aplicaciones en aeronáutica, en la producción de biomateriales, dispositivos de generación/almacenamiento energético y materiales refractarios utilizados en condiciones severas de servicio.

ES 2 732 766 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de una pieza por modelado por deposición de hilo fundido.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de una pieza de material compuesto o una pieza cerámica y/o metálica por modelado por deposición de hilo fundido.

10 La presente invención se puede encuadrar en el área de la ciencia de los materiales y por tanto es de interés para industrias que fabrican materiales compuestos de matriz polimérica, cerámica y metal para aplicaciones en aeronáutica, en la producción de biomateriales, dispositivos de generación/almacenamiento energético y materiales refractarios utilizados en condiciones severas de servicio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15 El procesamiento de materiales compuestos mediante técnicas de prototipado rápido ha experimentado un desarrollo exponencial en los últimos años, debido a la posibilidad que ofrece estas técnicas de obtener geometrías complejas o formas personalizadas, sin necesidad de recurrir al empleo de moldes, que graban y lastran los costes y tiempos
20 de fabricación.

Del abanico de tecnologías de impresión 3D disponibles, las tecnologías aditivas de moldeo por fusión (en inglés Fused Deposition Modeling, FDM, or Fused Filament Fabrication, FFF) gozan de una serie de ventajas que las sitúan a la cabeza de la
25 manufactura aditiva. Se trata de una metodología aplicable a una amplia variedad de materiales basada en el uso de polímeros termoplásticos como son ácido poliláctico, acetonitrilo-butadieno-estireno, nylon etc., que pueden actuar como material único, matriz o estructurador, dependiendo de la cantidad de termoplástico que contenga la pieza final impresa y/o sinterizada.

30 La limitación intrínseca de la impresión por fusión tiene su origen en las propiedades térmicas del polímero termoplástico utilizado. De forma análoga a como se hace en otros procesos industriales de fabricación de piezas por fusión, tales como el moldeo por

Inyección [Preparation of articles using metal injection molding. US 20020144571 A1. EP 0465940 A3], el mezclado de las diferentes fases que forman el material compuesto final, se realiza de forma convencional en una mezcladora de doble uso, donde el polímero termoplástico llega a fundir, superando en todos los casos su temperatura de transición vítrea (T_g) y fusión (T_m) durante el tiempo de procesado de la mezcla de partida o de la materia prima compuesta. Es más, para asegurar la homogeneidad de la mezcla final, el proceso de mezclado de las diferentes materias primas lleva asociado un proceso de molturación y un segundo mezclado por fusión, repitiéndose este protocolo de molturación y mezclado tantas veces sea necesario. Es por todo ello que el proceso convencional de mezclado por fusión, en ocasiones, puede provocar la degradación térmica del material y/o la mezcla final.

Esta limitación se agrava en la impresión de un material compuesto orgánico-inorgánico, donde el termoplástico es la matriz o el aditivo estructurador del proceso, ya que los puntos de fusión (T_m) y las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los materiales inorgánicos están muy por encima de los rangos de temperatura que habitualmente se emplean en los procedimientos de mezclado convencional (250-270 °C). Además, en el mezclado por fusión, las partículas inorgánicas se mezclan con el polímero termoplástico fundido, y la elevada viscosidad de estas mezclas ($> 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) limita tanto la cantidad de partículas inorgánicas como su dispersión en la matriz/estructurador termoplástico. Es por ello, que en muchas ocasiones la técnica aditiva no puede aplicarse de manera directa en la impresión de piezas con alta carga de partículas inorgánicas. En consecuencia, la precisión en la impresión disminuye y compromete el acabado final de la pieza impresa. Pero además, en el caso de la fabricación por impresión de piezas 100 % inorgánicas, la cantidad de polímero termoplástico para imprimir satisfactoriamente es por lo general tan elevada ($> 30 \%$ en volumen), que lastra la consistencia e integridad mecánica de la pieza durante los procesos de contracción de volumen generados durante el tratamiento térmico de sinterización que consolidan la estructura inorgánica de las piezas fabricadas.

La investigación realizada hasta la fecha en las técnicas de impresión se centra en la mejora de parámetros relacionados con el acabado superficial, la precisión dimensional, las propiedades mecánicas o la eficiencia del proceso. En la impresión por fusión, con objeto de paliar las limitaciones del proceso indicadas anteriormente, se han propuesto modificaciones sobre proceso de extrusión, como variaciones de las velocidades de

dosificación 3D y de alimentación de filamentos, cambios de gradientes de presión y temperatura, modificación de los diseños de boquilla, estudios de las viscosidades de los fundidos, adición de estabilizadores u otros aditivos, planificación de trayectorias, orientación de piezas, etc. [S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, 5 Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, Chem. Rev. 117 (2017) 10212–10290. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00074]. Sin embargo, los esfuerzos dedicados al estudio del proceso de mezclado son escasos, aun siendo especialmente relevantes, ya que la dispersión de partículas inorgánicas en el polímero afecta directamente a la homogeneidad de los hilos extruidos, y por consiguiente a las 10 propiedades específicas del material final. De hecho se ha demostrado que el paso de materiales compuestos en estado semifundido (en forma de gránulos o hilo) a través de una boquilla puede romper, cortar o aglomerar las partículas. Este último efecto de aglomeración podría acentuarse al emplear partículas de tamaño nanométrico, provocando la pérdida de propiedades mecánicas, ya que el efecto que produce la 15 cizalla en el material impreso es función directa del área de la unión partícula-polímero.

Convencionalmente, en la impresión de materiales híbridos termoplástico e inorgánico, tras el mezclado de las materias primas, el material molturado o granceado se hace pasar por una extrusora, en la que la mezcla fundida pasa por una boquilla con un 20 diámetro específico, y al enfriarse adquiere forma de hilo, siendo el hilo la forma de alimentación convencional de la impresión por fusión [Ji Hongbing; Dai Wen; Zeng Yongbin, Metal or ceramic consumable item for FDM 3D printing, preparation method for metal or ceramic consumable item and finished product printing method, CN105665697, 2016].

25 En una revisión bibliográfica sobre la producción de hilos o materia prima híbrida para impresión por fusión [S. Singh, S. Ramakrishna, R. Singh, Material issues in additive manufacturing: A review, J. Manuf. Process. 25 (2017) 185–200. doi:10.1016/j.jmapro.2016.11.006], se describen aspectos básicos como la proporción 30 de los materiales constituyentes, la composición y naturaleza de los mismos, etc., y su efectos en las propiedades mecánicas de los materiales fabricados. Pero también recoge, de qué manera diferentes autores han propuesto rutas alternativas para el mezclado, como el uso de una molienda previa a la extrusión, en molino centrífugo [M. Nikzad, S.H. Masood, I. Sbarski, Thermo-mechanical properties of a highly filled 35 polymeric composites for Fused Deposition Modeling, Mater. Des. 32 (2011) 3448–3456.

doi:10.1016/j.matdes.2011.01.056], la molienda criogénica, o empleando una extrusora de un solo tornillo y con un premezclado en vía seca de las materias primas [S.H. Masood, W.Q. Song, Development of new metal/polymer materials for rapid tooling using Fused deposition modelling, Mater. Des. 25 (2004) 587–594. doi:10.1016/j.matdes.2004.02.009].

En otros trabajos más recientes se han llevado a cabo metodologías de mezclado más novedosas en medio líquido. M. Thuyet-Nguyen et al. han preparado una mezcla Ni/ABS por drop casting usando una relación en peso de 2:1 y 1:1 [M. Thuyet-Nguyen, H. Hai-Nguyen, W.J. Kim, H.Y. Kim, J.-C. Kim, Synthesis and characterization of magnetic of Ni/ABS nanocomposites by electrical explosion of wire in liquid and solution blending methods, Met. Mater. Int. 23 (2017) 391–396. doi:10.1007/s12540-017-6533-z], mientras que J. Canales et al. han patentado un procedimiento para la obtención de hilos a partir de barbotinas con una composición de entre un 30-70% en peso de material cerámico, que incorporan una mezcla polimérica de formulación compleja, y la impresión se basa en la presencia de agentes gelificantes, que retienen su estructura por encima de la Tg [Canales Vázquez Jesús; Sánchez Bravo Gloria Begoña; Marín Rueda Juan Ramón; Yagüe Alcaraz Vicente; López López Juan José, Method for Obtaining Ceramic Barbotine for the Production of Filaments for 3D-FDM Printing, Barbotine Obtained using SAID Method, and Ceramic Filaments, WO2017191340, 2017]. Ninguno de los procesos propuestos contempla la etapa de estabilización y/o dispersión de las partículas inorgánicas en el medio líquido y fundente.

En la impresión de materiales compuestos y puramente inorgánicos, la problemática fundamental radica en la obtención de una materia prima en forma de hilo, con alta carga inorgánica, de metal o cerámica, homogéneamente dispersa en el polímero, para la impresión por fusión de piezas consistentes, con propiedades finales, densidades, propiedades mecánicas y funcionales, reproducibles. Por ello es necesario desarrollar nuevos procedimientos.

30 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una pieza con una composición seleccionada de entre un material puramente cerámico o metálico y un material compuesto, por modelado por deposición de hilo fundido.

El procedimiento de la presente invención tiene especial interés para el usuario final, para industrias que fabrican materiales compuestos de matriz polimérica, en aplicaciones que abarcan desde la aeronáutica a los biomateriales, y materiales inorgánicos (cerámica y/o metal o compuestos de matriz metálica y/o cerámica) en dispositivos de generación/almacenamiento energético, biomateriales y, metales y compuestos refractarios utilizados en condiciones severas de servicio. Incide además de forma relevante en sectores industriales dedicados a la fabricación y comercialización de materia prima procesada y/o comercialización de soluciones ingenieriles de bienes de equipo.

10

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de una pieza por modelado por deposición de hilo fundido (a partir de aquí “procedimiento de la invención”) que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una suspensión dispersa y estable de partículas inorgánicas,
- 15 b) eliminar el disolvente de la suspensión obtenida en la etapa (a),
- c) redispersar el producto obtenido en la etapa (b) en una disolución polimérica que comprende al menos un termoplástico,
- d) secar el producto obtenido en la etapa (c) en ausencia de temperatura,
- e) determinar la ventana de extrusión del producto obtenido en la etapa (d)
- 20 f) extruir el producto de la etapa (d) en un rango de temperaturas de entre la temperatura de fusión y la temperatura inicial de descomposición, obtenidas en la etapa (e), e
- g) imprimir las piezas 3D utilizando el producto obtenido en la etapa (f) mediante la técnica de modelado por deposición de hilo fundido.

25

La etapa (a) del procedimiento de la invención se refiere a la preparación de una suspensión dispersa y estable de partículas inorgánicas.

Cualquier disolvente puede ser utilizado para preparar la suspensión, incluso agua.

30

Las partículas inorgánicas utilizadas en la etapa (a) son polvo metálico, polvo cerámico o una combinación de los mismos. Dichas partículas inorgánicas pueden tener cualquier tamaño que la técnica de modelado de deposición de hilo permita, incluido el tamaño nanométrico. Además, las partículas inorgánicas de la etapa (a) de la presente invención pueden tener cualquier forma.

35

Ejemplo preferido de partículas inorgánicas de polvo metálico son

- metales biocompatibles como son el hierro, el magnesio, el titanio,
- metales refractarios como el níquel, el titanio y el cobalto y
- y una combinación de los mismos

5

Ejemplos preferidos de partículas inorgánicas de polvo cerámico son:

- cerámicas bioactivas como son la hidroxiapatita y el biovidrio,
- cerámicas semiconductoras como son dióxido de titanio y el óxido de zinc,
- cerámicas de elevada resistencia química en condiciones extremas como son la alúmina, la zircona, los nitruros y los carburos y
- cualquiera de sus combinaciones.

10

Cabe señalar que las partículas inorgánicas se dispersan por medios mecánicos o sónicos en la suspensión.

15

La etapa (b) del procedimiento de la invención se refiere a la eliminación del disolvente de la suspensión obtenida en la etapa (a).

Preferiblemente, dicha etapa (b) se lleva a cabo mediante centrifugación o filtración.

20

La etapa (c) del procedimiento de la invención trata de redispersar el producto obtenido en la etapa (b) con una disolución polimérica que comprende

- al menos un polímero o un copolímero termoplástico.

25

Ejemplos de polímeros o copolímeros termoestables son el polietileno, el ácido poliláctico, el polietilenglicol, la policaprolactona, el nylon, el acrilonitrilo y el butadieno estireno.

30

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, la disolución polimérica de la etapa (c) comprende además un plastificante, un colorante o un antiespumante.

Cabe señalar que las partículas inorgánicas se redispersan por medios mecánicos o sónicos en la suspensión.

35

La etapa (d) del procedimiento de la presente invención se refiere al secado del producto

obtenido en la etapa (c) en ausencia de temperatura para evitar el deterioro de la matriz polimérica termoestable. Dicha etapa (d) se lleva a cabo bajo presión reducida en un rotavapor o mediante congelación-sublimación.

- 5 En la etapa (e) del procedimiento de la presente invención se lleva a cabo la determinación de la ventana de extrusión del producto obtenido en la etapa (d). Llevar a cabo esta determinación supone una ventaja puesto que optimiza el procedimiento de extrusión que le sigue.
- 10 Se entiende como “ventana de extrusión” como aquellas temperaturas que son necesarias conocer para poder concretar el rango de temperaturas al que se puede llevar a cabo el modelado por deposición de hilo fundido. Concretamente, las temperaturas a determinar son las siguientes:
- temperatura de fusión
- 15 • temperatura inicial de la descomposición

La determinación de la ventana de extrusión se lleva preferiblemente a cabo mediante termogravimetría y/o calorimetría diferencial de barrido.

- 20 En la etapa (f) del procedimiento de la invención, la extrusión del producto obtenido en la etapa (d) se lleva a cabo en un rango de temperaturas de entre la temperatura de fusión y la temperatura inicial de descomposición obtenidas en la etapa (e). Dentro de este rango de temperaturas, los parámetros de impresión tales como
- El diámetro de la tobera de entrada
- 25 • El diámetro de tobera de salida
- El diámetro del hilo fundido
 - La altura desde la cual se lleva a cabo la deposición
 - La velocidad de impresión o deposición
 - Etc.
- 30 se pueden seleccionar con facilidad.

- Por ejemplo, una ventaja que supone el procedimiento de la presente invención sería que la etapa (f) se puede llevar a cabo con cualquier tobera de salida, puesto que los parámetros térmicos de la mezcla de partida se han determinado con anterioridad para
- 35 la composición concreta.

La última etapa del procedimiento de la invención, la etapa (g) se refiere a la impresión de las piezas 3D utilizando el producto obtenido en la etapa (f) mediante la técnica de modelado por deposición de hilo fundido.

5 Por “modelado de deposición de hilo” se entiende, en la presente invención, como aquella técnica de modelado por deposición de una mezcla fundida, en la que se utiliza una técnica aditiva, de forma que depositando el material en una o varias capas sucesivas se conforma a una pieza o material impreso.

10 Una ventaja que supone el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, sería que la etapa (g) también se puede llevar a cabo con cualquier tobera de entrada, ya que el diámetro del hilo se ha definido en la etapa (f) de extrusión, y cualquier boquilla de salida, puesto que los parámetros térmicos de la mezcla de partida se han determinado con anterioridad para la composición concreta.

15

En la presente invención, la pieza que se obtiene es un material compuesto, una pieza puramente cerámica, una pieza puramente metálica o una pieza formada por una mezcla cerámico-metal.

20 Cuando la pieza que se obtiene es puramente cerámica, puramente metálica o es una pieza formada por una mezcla cerámico-metal:

- la etapa (a) de preparación de una suspensión dispersa y estable de partículas inorgánicas se lleva a cabo por adsorción en superficie de un estabilizante/dispersante ha de ser de naturaleza tal que prime la dispersión homogénea y estable de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica, siendo preferiblemente un polímero surfactante o un polielectrolito,
- y el procedimiento comprende las siguientes etapas adicionales:
 - (h), tras la etapa (g), de eliminación del polímero que comprende el producto obtenido en la etapa (g) mediante disolución o descomposición térmica, y
 - 30 (i) sinterizar el producto obtenido en la etapa (h).

Ejemplos de surfactante son el dodecilsulfato, la oleimina y el bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

Ejemplos de polielectrolito son un poliacrilato, un citrato o una poliamina.

35

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención,

- cuando la pieza es puramente cerámica, puramente metálica o es una pieza formada por una mezcla cerámico-metal y
- cuando la pieza es porosa,

5 el porcentaje en volumen de las partículas inorgánicas en la mezcla obtenida en la etapa (d) es mayor del 30 %.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención,

- cuando la pieza es puramente cerámica, puramente metálica o es una pieza formada por una mezcla cerámico-metal y
- cuando la pieza es densa,

10 el porcentaje en volumen de las partículas inorgánicas en la mezcla obtenida en la etapa (d) es mayor del 50 %.

15 Cuando la pieza que se obtiene es un material compuesto:

- la etapa (a) de preparación de una suspensión dispersa y estable de partículas inorgánicas se lleva a cabo por adsorción en superficie de un estabilizante/dispersante ha de ser de naturaleza tal que prime la dispersión homogénea y estable de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica, siendo preferiblemente un polielectrolito que se escoge en función del grupo funcional para que reaccione con la matriz polimérica termoestable.
- el porcentaje en volumen de las partículas inorgánicas en la mezcla obtenida en la etapa (d) es mayor del 1 %.

25 Como se ha mencionado anteriormente, ejemplos de polímeros o copolímeros termoestables que forman parte de la pieza de material compuesto son el polietileno, el ácido poliláctico, el polietilenglicol, la policaprolactona, el nylon, el acrilonitrilo y el butadieno estireno.

30 Ejemplos de polielectrolitos de estos polímeros o copolímeros termoestables son los poliácridatos, los citratos o las poliaminas.

Una ventaja que supone el procedimiento de obtención de la presente invención, por ejemplo, sería que desde la etapa (c) las partículas interaccionan con la mezcla polimérica, ya que las partículas tienen en superficie el estabilizante/dispersante

35

adsorbido en la etapa (a) que se ha seleccionado en función de su interacción en la redispersión de la etapa (c) con los polímeros en disolución.

5 Otra ventaja que supone el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, sería que la etapa (c) se lleva a cabo a temperatura ambiente, lo que preserva las propiedades de la matriz polimérica en la pieza final de material compuesto.

10 En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, el porcentaje en volumen de las partículas inorgánicas en la mezcla obtenida en la etapa (d) es mayor del 10 %, preferentemente mayor del 15 %.

15 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

20 Figura 1. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido a diferentes magnificaciones de la estructura 3D en forma de andamio de la pieza final, impresa a partir del hilo de composición (1) del ejemplo 1: 1A, imagen general de la estructura del andamio, 1B, micrografía de la sección transversal de una de las vigas y, 1C, un detalle de la microestructura de esta sección.

25 Figura 2. Gráficas del análisis termogravimétrico (2A) y de la calorimetría diferencial de barrido (2B) de la mezcla de partida de la composición (1) del ejemplo 1, obtenida en forma de gránulo tras el secado de la etapa (d). En las gráficas se ha señalado con una flecha la temperatura inicial de descomposición (en 2A) y la temperatura de fusión (en 30 2B).

Figura 3. Imágenes de la mezcla de partida de la composición (2) del ejemplo 1, obtenida en forma de gránulo tras el secado: 3A, fotografía de los gránulos y, 3B, micrografía de detalle de la microestructura de los gránulos obtenida por microscopía electrónica de

barrido.

Figura 4. Imágenes del hilo de composición (2) del ejemplo 1, obtenido tras la extrusión: 4A, fotografía el hilo y, 4B, micrografía de la sección transversal del hilo obtenida por
5 microscopía electrónica de barrido.

Figura 5. Imagen de la estructura tridimensional en forma de andamio de la pieza final, impresa a partir de hilo de composición (2) del ejemplo 1.

10 Figura 6. Imágenes de la estructura 3D en forma de andamio de la pieza final, impresa a partir de hilo de composición (3) del ejemplo 1: 6A, fotografía de la pieza final y, 6B, micrografía del detalle de la microestructura obtenida por microscopía electrónica de barrido.

15 Figura 7. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido a diferentes magnificaciones de la estructura 3D en forma de andamio de la pieza final, impresa a partir del hilo de composición (1) del ejemplo 2: 7A, imagen general de la estructura del andamio de la pieza impresa, 7B, micrografía de la sección transversal de una de las vigas y, 7C y 7D, detalles de la microestructura de la sección.

20 Figura 8. Imágenes de la estructura tridimensional en forma de andamio de la pieza final obtenida tras el tratamiento térmico, e impresa a partir de hilo de composición (1) del ejemplo 2: 8A, fotografía de la pieza final y, 8B, micrografía de la estructura general del andamio de la pieza final y, 8C, micrografía del detalle de la microestructura de la
25 sección transversal de una de las vigas, obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

Figura 9. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido a diferentes magnificaciones del detalle de la microestructura de la sección transversal de un hilo extruido a partir de la composición (2) del ejemplo 2: 9A, antes del tratamiento térmico y, 9B, tras el tratamiento térmico.
30

Figura 10. Imágenes de la mezcla de partida de la composición (3) del ejemplo 2, obtenida en forma de gránulo tras el secado: 10A, fotografía de los gránulos y, 10B y
35 10C, micrografías de detalle de la microestructura de los gránulos obtenidas por

microscopía electrónica de barrido.

EJEMPLOS

5 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1: Impresión de piezas finales de un material compuesto.

10 Se preparan suspensiones de partículas metálicas/cerámicas añadiendo un polielectrolito catiónico como estabilizante/dispersante, tales como:

15 (1) Partículas de hidroxiapatita (HA), con un tamaño medio de partícula de 2 μm , con una concentración < 35 % en volumen en medio acuoso a un pH fijo de 8, adicionando tetrametil amonio (HTMA). A esta suspensión se le añade polietilenimina (PEI > 25.000 KDa) en una proporción del 0,2 % en peso con respecto al peso del polvo cerámico. La mezcla se somete a un proceso de molienda de homogenización de 45 min.

20 (2) Partículas de Magnesio metálico (Mg), con un tamaño de partícula medio de 25 μm , con una concentración < 35 % en volumen en medio acuoso a un pH fijo de 12, adicionando tetrametil amonio (HTMA). A esta suspensión se le adiciona polietilenimina (PEI > 25.000 KDa) en una proporción del 0,2 % en peso con respecto al peso de Mg, y posteriormente la mezcla se somete a un proceso de molienda de homogeneización de 45 min.

25 (3) Nanotubos de Haloisita (NTH), con diámetro medio < 30 nm y una longitud < 150 μm , con una concentración de 100 g/L en medio acuoso. A esta suspensión se le añade polietilenimina (PEI > 25.000 KDa) en una proporción del 2 % en peso con respecto al peso del polvo cerámico, y posteriormente la mezcla se dispersa aplicando 1 min de ultrasonidos con una sonda de 400 W de potencia

30

Las suspensiones resultantes se centrifugan 2 veces, una primera vez para eliminar el agua y cambiar el disolvente por tetrahidrofurano (THF), y una segunda vez para eliminar este último disolvente orgánico. Las partículas modificadas con el polielectrolito,

se añaden bajo agitación mecánica a una disolución de polímeros en THF en la proporción deseada, siendo tal proporción en:

5 (1) 15 /85 en volumen de HA / PLA.

(2) 7 /93 en volumen de Mg / Polímero, siendo el polímero una mezcla de un termoplástico como el ácido poliláctico (PLA) y plastificante polietilenglicol (PEG-400) en un ratio 95 / 5 en volumen PLA/PEG-400.

10 (3) 1 /99 en volumen de HNT / PLA.

Se aplica ultrasonidos para dispersar y homogeneizar la suspensión.

15 Durante el secado, el disolvente se elimina bajo presión reducida, recuperando el disolvente, y obteniendo la mezcla de partida en forma de gránulos. Para asegurar la eliminación completa del disolvente, los gránulos se secan en estufa a 60 °C durante al menos 24 h.

20 Para determinar el rango térmico de trabajo, se determinaron la temperatura de fusión, y la temperatura inicial de descomposición de la mezcla, por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmogravimétrico (ATG), respectivamente, siendo los márgenes de impresión de:

25 (1) 152 °C y 212 °C, para los materiales compuestos HA / Polímero

(2) 149 °C y 264 °C, para los materiales compuestos Mg / Polímero

(3) 150 °C y 265 °C, para los materiales compuestos HNT / PLA

30 Las mezclas se extruyeron a una temperatura entre 155 °C y 200 °C, en una extrusora de un solo uso con una boquilla de salida de 2,00 mm de diámetro, para obtener filamento con un diámetro inferior a 3,00 mm.

35 Con el hilo extruido de cada composición se imprime una pieza tridimensional con una impresora 3D convencional a la que se ha acoplado un cabezal con una entrada de 3,00

mm y una boquilla de salida de 0,3 mm, manteniendo una temperatura de plato 60 °C, y una temperatura de la boquilla de:

- 5
- (1) 160 °C, para los materiales compuestos HA / Polímero
 - (2) 155 °C, para los materiales compuestos Mg / Polímero
 - (3) 182 °C, para los materiales compuestos HNT / PLA

10 La figura 1 muestra micrografías a diferentes magnificaciones de la estructura de la pieza 3D final, impresa a partir de la mezcla de partida de composición (1): 15 / 85 en volumen de HA / PLA. En el detalle (1C) puede apreciarse la dispersión de la HA e la matriz polimérica.

15 La figura 2 muestra los ATG (2A) y DSC (2B) de los gránulos de composición (1): 15 / 85 en volumen de HA / PLA. En ambos gráficos se han señalado las temperaturas que determinan la ventana térmica: la temperatura de fusión, y la temperatura de inicio de degradación.

20 La figura 3A muestra una fotografía de la mezcla de partida en forma de gránulos, y la figura 3B muestra una micrografía de detalle, de la mezcla de composición (2): 7 / 93 en volumen de Mg / Polímero, donde se aprecia como una partícula de Mg está rodeada de polímero.

25 La figura 4A muestra una fotografía del hilo extruido a partir de la mezcla de composición (2) que se muestra en la figura 3, y una micrografía de la sección transversal del mismo en la que se observa la dispersión del Mg en la matriz polimérica.

30 La figura 5 muestra una pieza 3D final impresa en forma de andamio, a partir de hilo mostrado en la figura 4, obtenido a partir de la mezcla de partida de composición (2).

35 La figura 6A muestra una fotografía de una pieza tridimensional final, impresa en forma de andamio y la figura 6B muestra una micrografía con la microestructura del material compuesto (3), en la que se observa la dispersión de los NTH en la matriz de PLA.

Ejemplo 2: Impresión de piezas finales de un material 100% cerámico

Se preparan suspensiones de partículas cerámicas añadiendo un polielectrolito catiónico como estabilizante/dispersante, tales como:

5

(1) Partículas de hidroxiapatita (HA), con un tamaño medio de partícula de 2 μm , con una concentración < 35 % en volumen en medio acuoso a un pH fijo de 8, adicionando tetrametil amonio (HTMA). A esta suspensión se le añade polietilenimina (PEI > 25.000 KDa) en una proporción del 0,2 % en peso con respecto al peso del polvo cerámico. La mezcla se somete a un proceso de molienda de homogenización de 45 min.

10

(2) Partículas de Alúmina (Al_2O_3), con un tamaño medio de partícula de 0,5 μm , con una concentración < 37 % en volumen en medio líquido. A esta suspensión se le añade un polielectrolito aniónico como estabilizante, la sal amónica de un ácido poliacrílico (PAA) en una proporción del 1 % en peso con respecto al peso del polvo cerámico, y posteriormente la mezcla se somete a un proceso de molienda de homogeneización de 2 h.

15

(3) Nanopartículas de Óxido de Zinc (ZnO), con un tamaño medio de partícula de < 30 nm, con una concentración < 5 % en volumen en medio acuoso. A esta suspensión se le añade un surfactante como estabilizante, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), en una proporción del 3 % en peso con respecto al peso del polvo cerámico, y posteriormente la mezcla se dispersa aplicando 1 min de ultrasonidos con una sonda de 400 W de potencia.

20

25

Las suspensiones resultantes se centrifugan 2 veces, una primera vez para eliminar el agua y cambiar el disolvente por tetrahidrofurano (THF), y una segunda vez para eliminar este último disolvente orgánico. Las partículas modificadas con el polielectrolito, se añaden bajo agitación mecánica a una disolución de polímeros en THF en la proporción deseada, siendo tal proporción en:

30

(1) 40 / 60 en volumen de HA / Polímero, siendo el polímero una mezcla de un termoplástico como el ácido poliláctico (PLA) y plastificante polietilenglicol (PEG-400) en un ratio 95,3 / 4,7 en volumen PLA / PEG-400.

35

(2) 50 / 50 en volumen de Al_2O_3 / Polímero, siendo el polímero una mezcla de un termoplástico como el ácido poliláctico (PLA) y plastificante polietilenglicol (PEG-400) en un ratio 80 / 20 en volumen PLA / PEG-400.

5 (3) 30 / 70 en volumen de ZnO / PLA.

Se aplica ultrasonidos para dispersar y homogeneizar la suspensión.

10 Durante el secado, el disolvente se elimina bajo presión reducida, recuperando el disolvente, y obteniendo la mezcla de partida en forma de gránulos. Para asegurar la eliminación completa del disolvente, los gránulos se secan en estufa a 60 °C durante al menos 24 h.

15 Para determinar el rango térmico de trabajo, se determinaron la temperatura de fusión, y la temperatura inicial de descomposición de la mezcla, tal y como se describe en el ejemplo 1.

20 Las mezclas (1) y (2) se extruyeron a una temperatura entre 160 °C y 200 °C, en una extrusora de un solo uso con una boquilla de salida de 2,00 mm de diámetro, para obtener filamento con un diámetro inferior a 3,00 mm.

25 El hilo extruido a partir de la mezcla (2) se sometió a un tratamiento térmico, para descomponer térmicamente la fase polimérica y consolidar/densificar la estructura cerámica; manteniendo constante una temperatura punta de 1550 °C durante 60 min, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Tras el tratamiento térmico se obtuvieron hilos de composición 100% Al_2O_3 densos.

30 Con el hilo extruido a partir de la mezcla (1), se imprime una pieza tridimensional con una impresora 3D convencional a la que se ha acoplado un cabezal con una entrada de 3,00 mm y una boquilla de salida de 0,3 mm, manteniendo una temperatura de plato 60 °C, y una temperatura de la boquilla de 160 °C, para los materiales compuestos HA / Polímero

35 El material impreso se sometió a un tratamiento térmico, para descomponer térmicamente la fase polimérica y consolidar/densificar la estructura cerámica;

manteniendo constante una temperatura punta de 1250 °C durante 90 min, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Tras el tratamiento térmico se obtuvo una pieza tridimensional de composición 100 % HA de estructura porosa.

5 La figura 7 muestra micrografías a diferentes magnificaciones de la estructura del material impreso en forma de andamio a partir de la mezcla de partida de composición (1). El detalle de la figura 7A muestra la superficie rugosa del material. El detalle de la figura 7B muestra el diámetro de la barra de aproximadamente 2 mm. En el detalle de la figura 7D puede apreciarse la dispersión de las partículas de HA en la matriz
10 polimérica. En el detalle de la figura 7C puede apreciarse que con el ratio en volumen 40 / 60 HA / Polímero, las partículas de HA están en contacto formando una red de compactación, lo que posibilitará la consolidación del material cerámico durante la sinterización, y su estabilidad estructural una vez eliminado el polímero en el proceso térmico.

15

La figura 8 muestra un fotografía de la pieza final obtenido al tratar térmicamente el material mostrado en la figura 7. La figura 8A muestra la pieza final 100 % HA de estructura porosa obtenida tras la sinterización, mientras que la figura 8B muestra la micrografía de la estructura del andamio, y la figura 8C muestra un detalle de la
20 microestructura 100 % HA porosa, de la pieza cerámica ya consolidada.

La figura 9 muestra en detalle las microestructuras del hilo obtenido a partir de la composición (2), antes (9A) y después (9B) del tratamiento térmico de sinterización. En esta última se observa la microestructura densa 100% Al_2O_3 densa obtenida tras el
25 tratamiento térmico.

La figura 10 muestra una fotografía (10A) y micrografías (10B y 10C) de los gránulos obtenidos a partir de la mezcla de composición (3). En el detalle de la micrografía de figura 10C muestra la dispersión homogénea de la fase nanométrica y la fase polimérica.

30

REIVINDICACIONES

- 1- Un procedimiento de obtención de una pieza por modelado por deposición de hilo fundido que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) preparar una suspensión dispersa y estable de partículas inorgánicas,
b) eliminar el disolvente de la suspensión obtenida en la etapa (a),
c) redispersar el producto obtenido en la etapa (b) en una disolución polimérica que comprende al menos un polímero o copolímero termoplástico,
d) secar el producto obtenido en la etapa (c) bajo presión reducida en un
10 rotavapor o mediante congelación-sublimación,
e) determinar la ventana de extrusión del producto obtenido en la etapa (d),
f) extruir el producto de la etapa (d) en un rango de temperaturas de entre la temperatura de fusión y la temperatura inicial de descomposición, y
g) imprimir las piezas 3D utilizando el producto obtenido en la etapa (f) mediante
15 la técnica de modelado por deposición de hilo fundido.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde las partículas inorgánicas son polvo metálico, polvo cerámico o una combinación de los mismos.
- 20 3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde las partículas inorgánicas son polvo metálico seleccionado de entre metales biocompatibles, metales refractarios y una combinación de los mismos.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde las partículas
25 inorgánicas son polvo cerámico seleccionado de entre cerámicas bioactivas, cerámicas semiconductoras, cerámicas de elevada resistencia química en condiciones extremas y cualquiera de sus combinaciones.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa (b)
30 se lleva a cabo mediante centrifugado o filtración.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la etapa (c) se lleva a cabo mediante la mezcla y redispersión de las partículas inorgánicas en la mezcla polimérica mediante medios mecánicos o sónicos.

35

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el termoplástico se selecciona de entre el polietileno, el ácido poliláctico, el polietilenglicol, la policaprolactona, el nylon, el acrilonitrilo y el butadieno estireno.
- 5 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la disolución polimérica de la etapa (c) comprende además un plastificante, un colorante o un antiespumante.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa (e)
- 10 se lleva a cabo mediante termogravimetría y/o calorimetría diferencial de barrido.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde
- la pieza es puramente cerámica, puramente metálica o es una pieza formada por una mezcla cerámico-metal
 - la etapa (a) se lleva a cabo por adsorción en superficie de un surfactante o un polielectrolito, el procedimiento comprende las siguientes etapas adicionales: (h), tras la etapa (g), de eliminación del polímero que comprende el producto obtenido en la etapa (g) mediante disolución o descomposición térmica, y (i) sinterizar el producto obtenido en la etapa (h).
- 15
- 20
11. El procedimiento según la reivindicación 10, donde el surfactante de la etapa (a) se selecciona de entre dodecilsulfato, oleimina y bromuro de hexadeciltrimetilamonio.
12. El procedimiento según la reivindicación 10, donde el polielectrolito de la etapa (a)
- 25 se selecciona de entre un poliacrilato, un citrato o una poliamina.
13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde la pieza es porosa y el porcentaje en volumen de las partículas inorgánicas en la mezcla obtenida en la etapa (d) es mayor del 30 %.
- 30
14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde la pieza es densa y el porcentaje en volumen de las partículas inorgánicas en la mezcla obtenida en la etapa (d) es mayor del 50 %.
- 35 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde

- la pieza es un material compuesto,
- la etapa (a) se lleva a cabo por adsorción en superficie de un polielectrolito y
- el porcentaje en volumen de las partículas inorgánicas en la mezcla obtenida en la etapa (d) es mayor del 1 %.

5

16. El procedimiento según la reivindicación 15, donde el polielectrolito de la etapa (a) se selecciona de entre un poliacrilato, un citrato o una poliamina.

10 17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, donde el porcentaje en volumen de las partículas inorgánicas en la mezcla obtenida en la etapa (d) es mayor del 15 %.

Figura 1

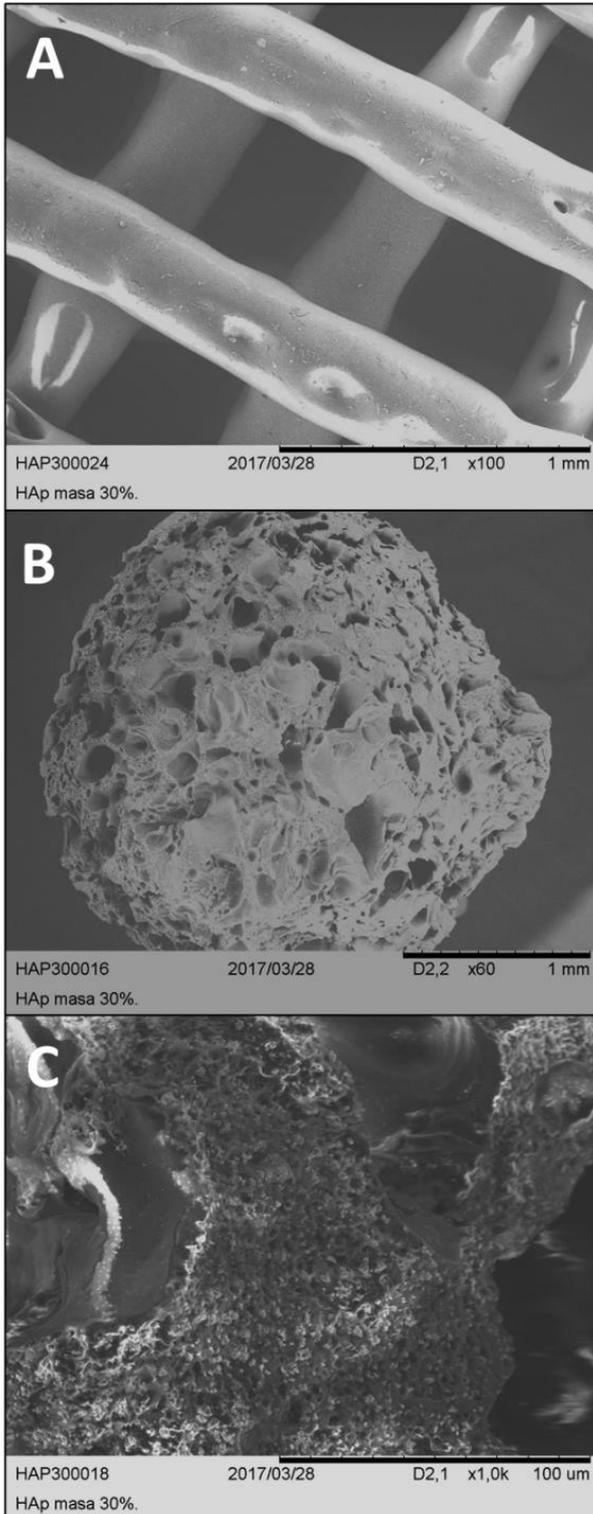


Figura 2

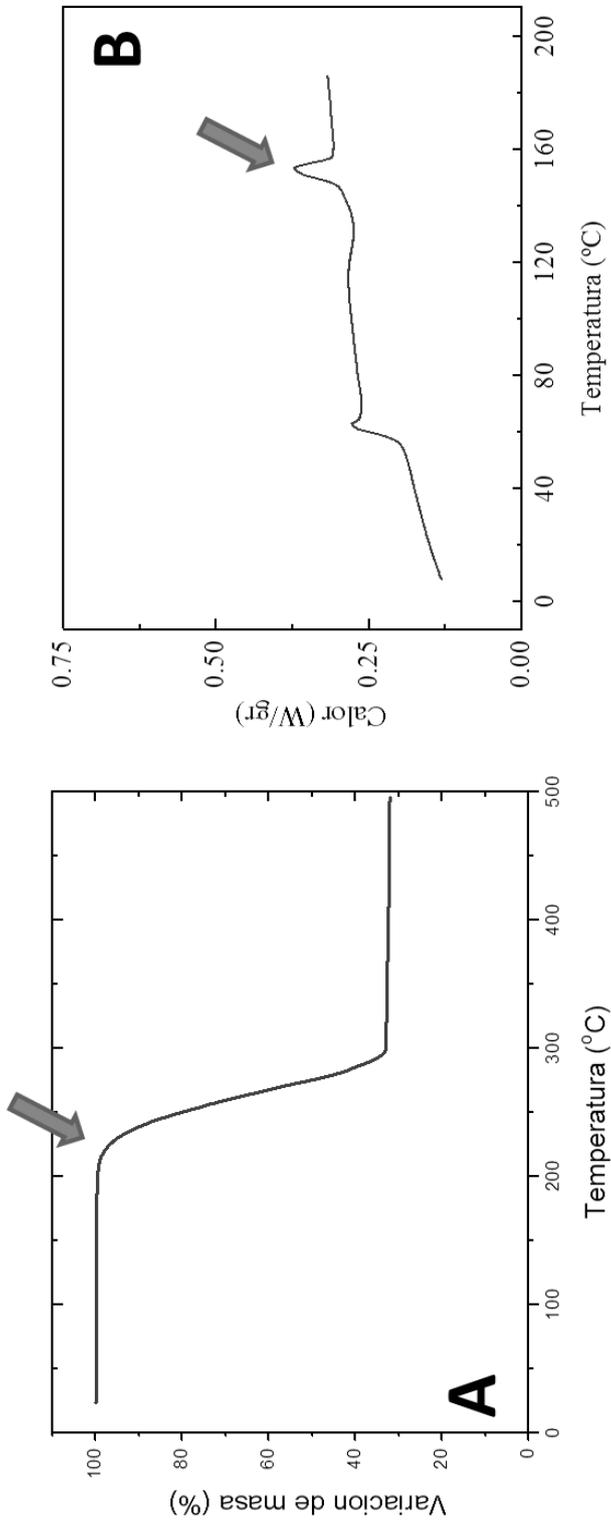


Figura 3

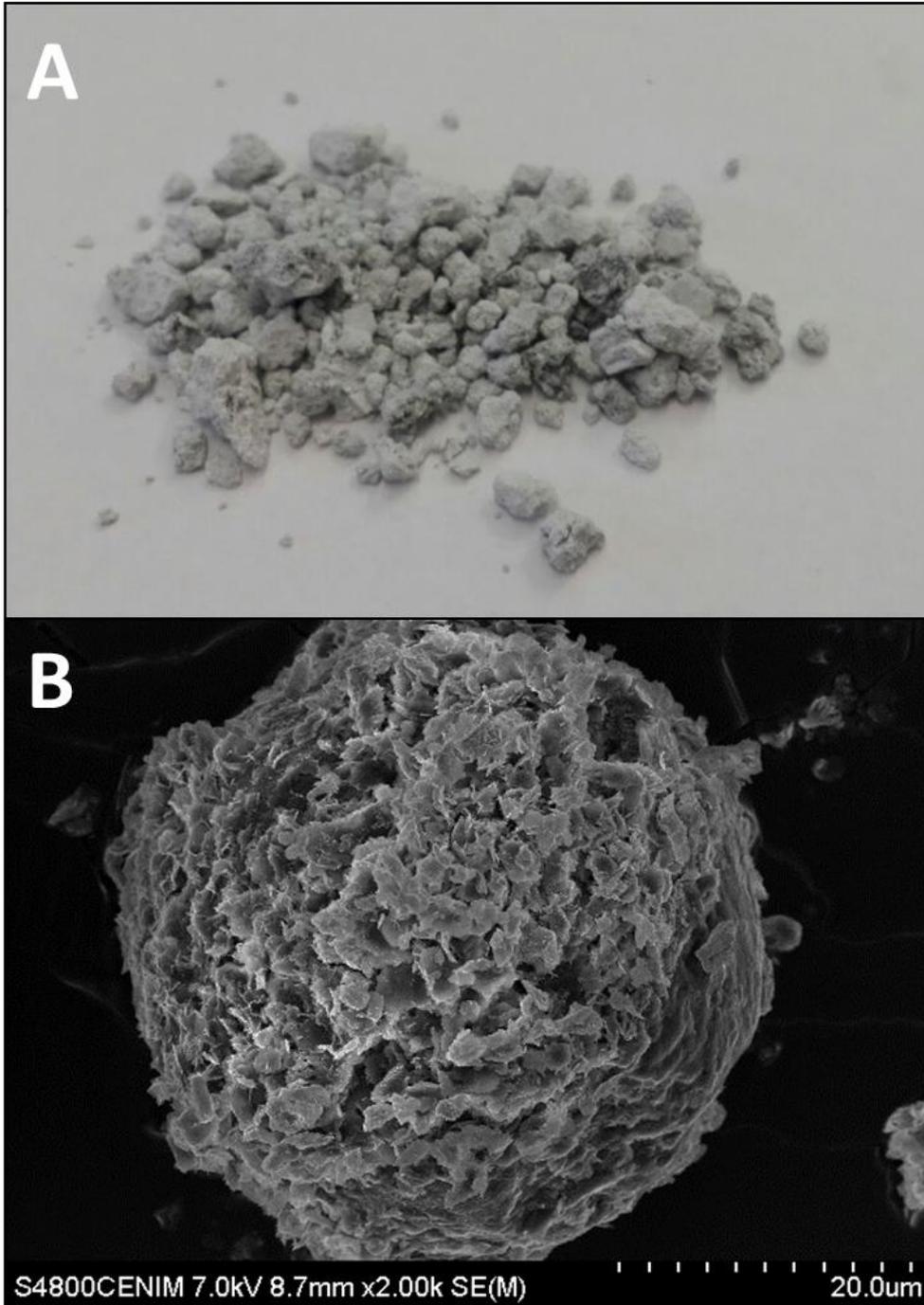


Figura 4

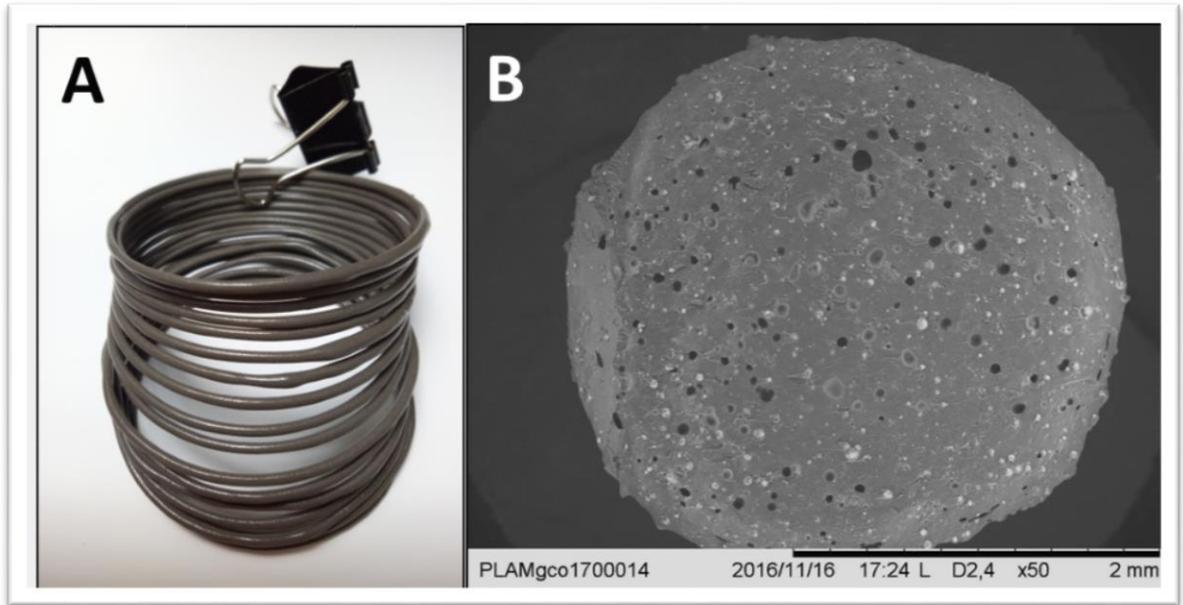


Figura 5

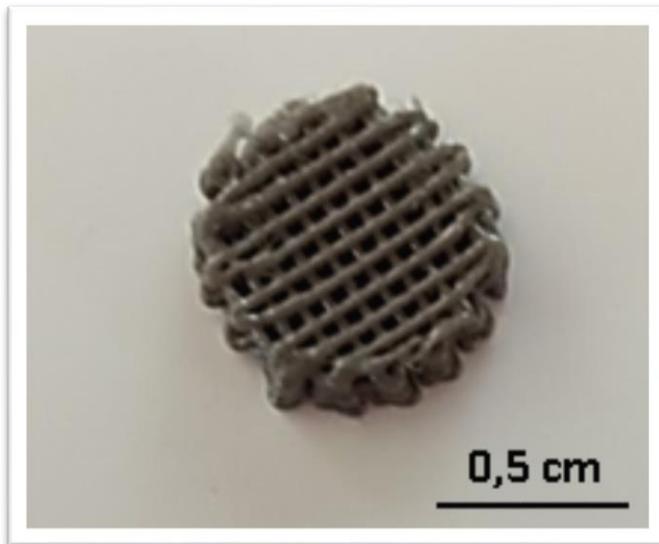


Figura 6

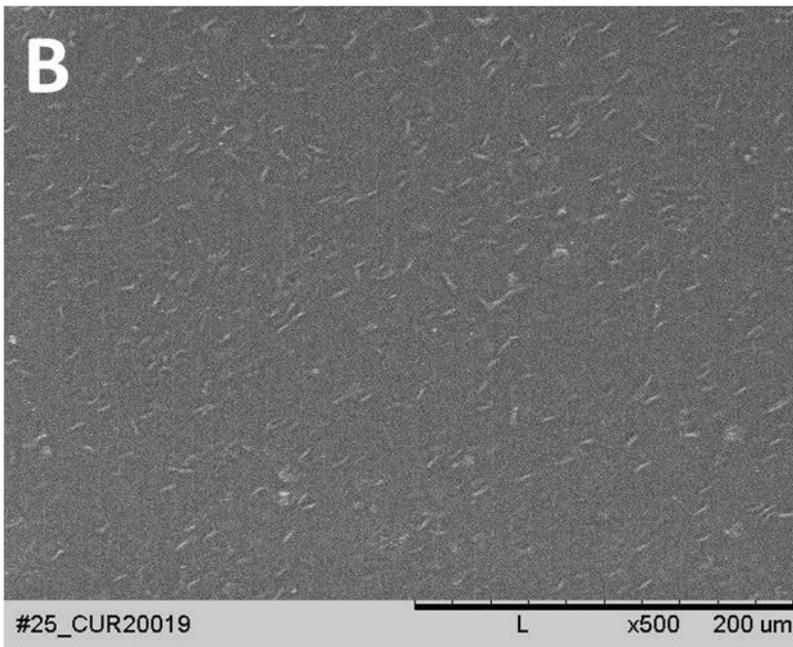
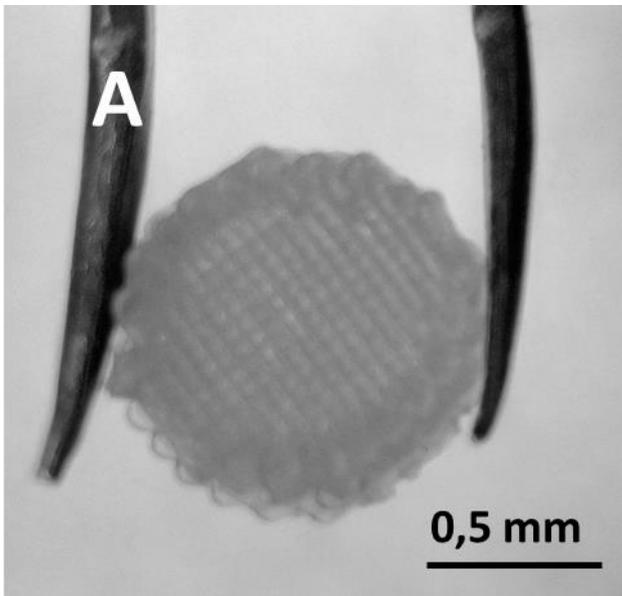


Figura 7

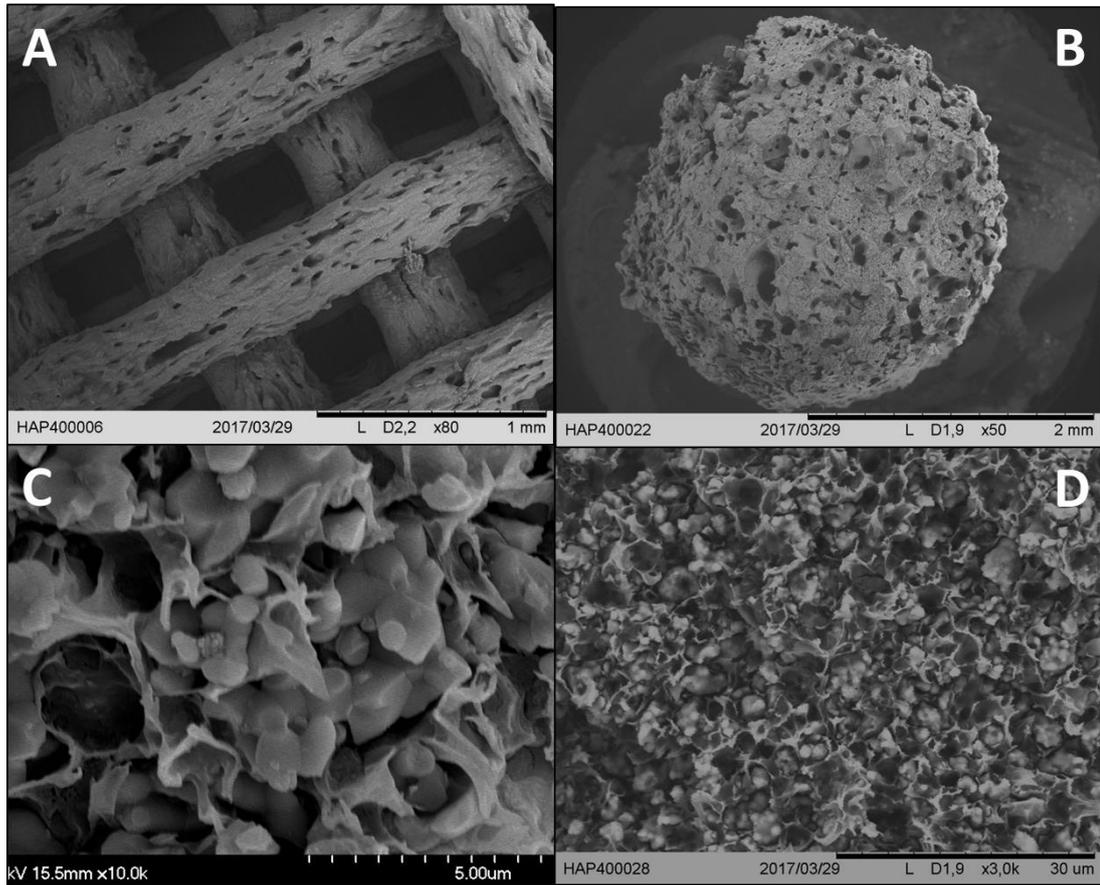


Figura 8

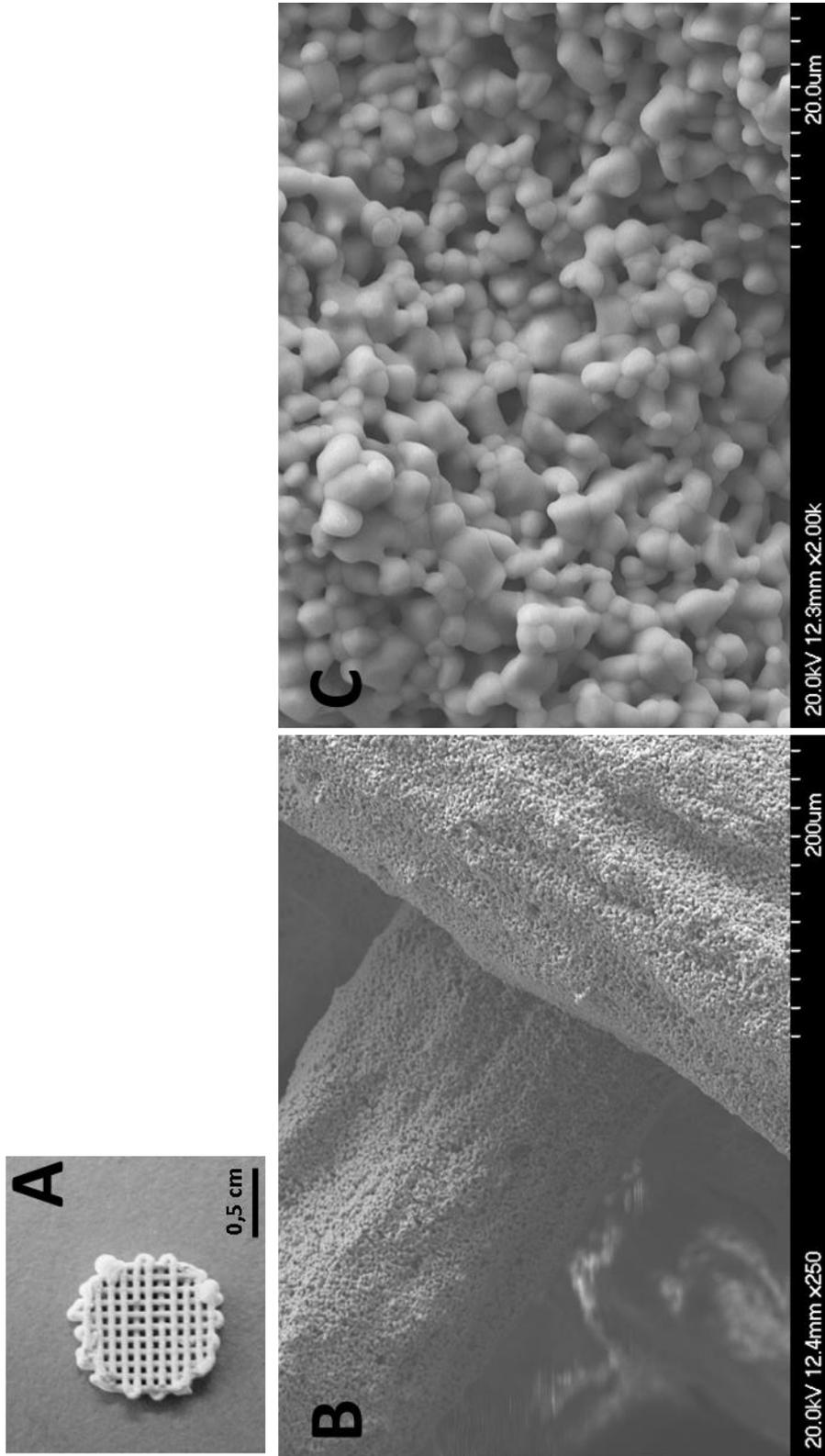


Figura 9

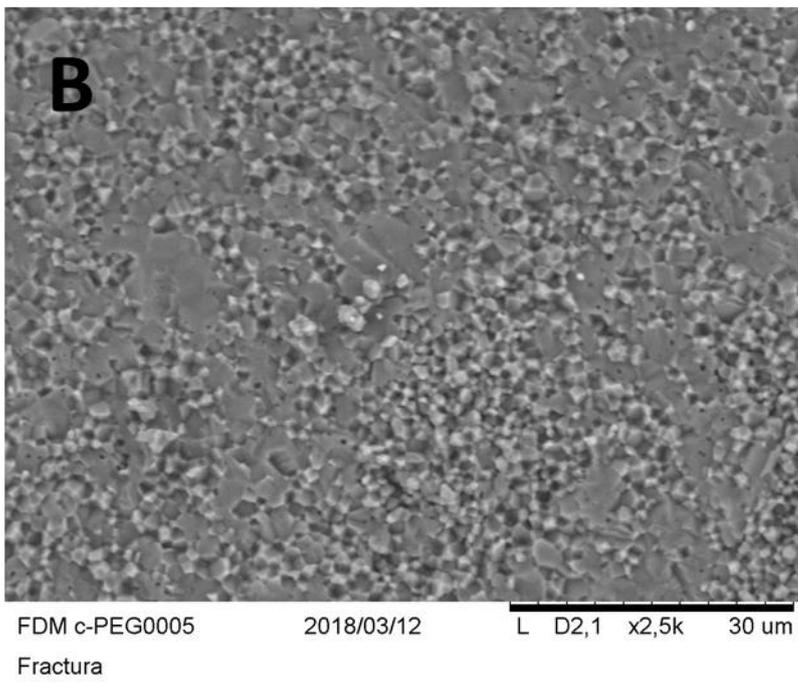
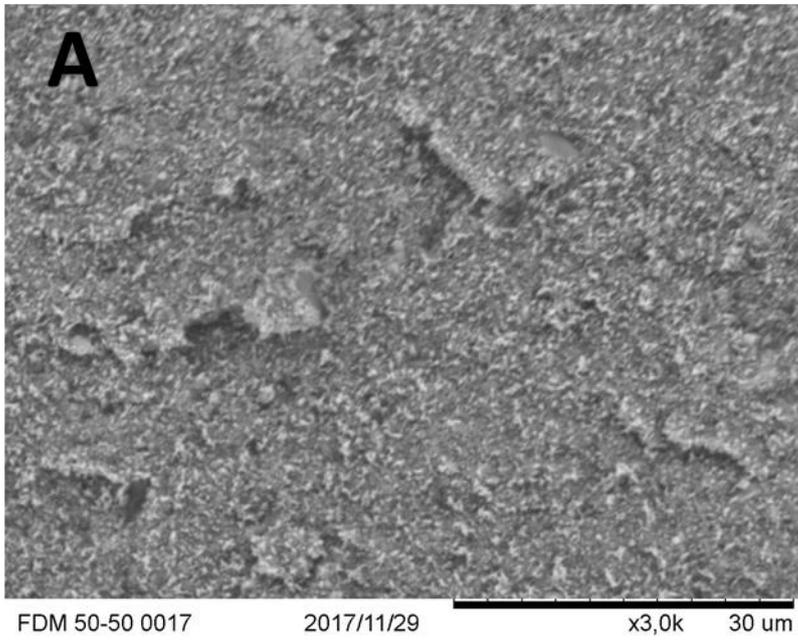
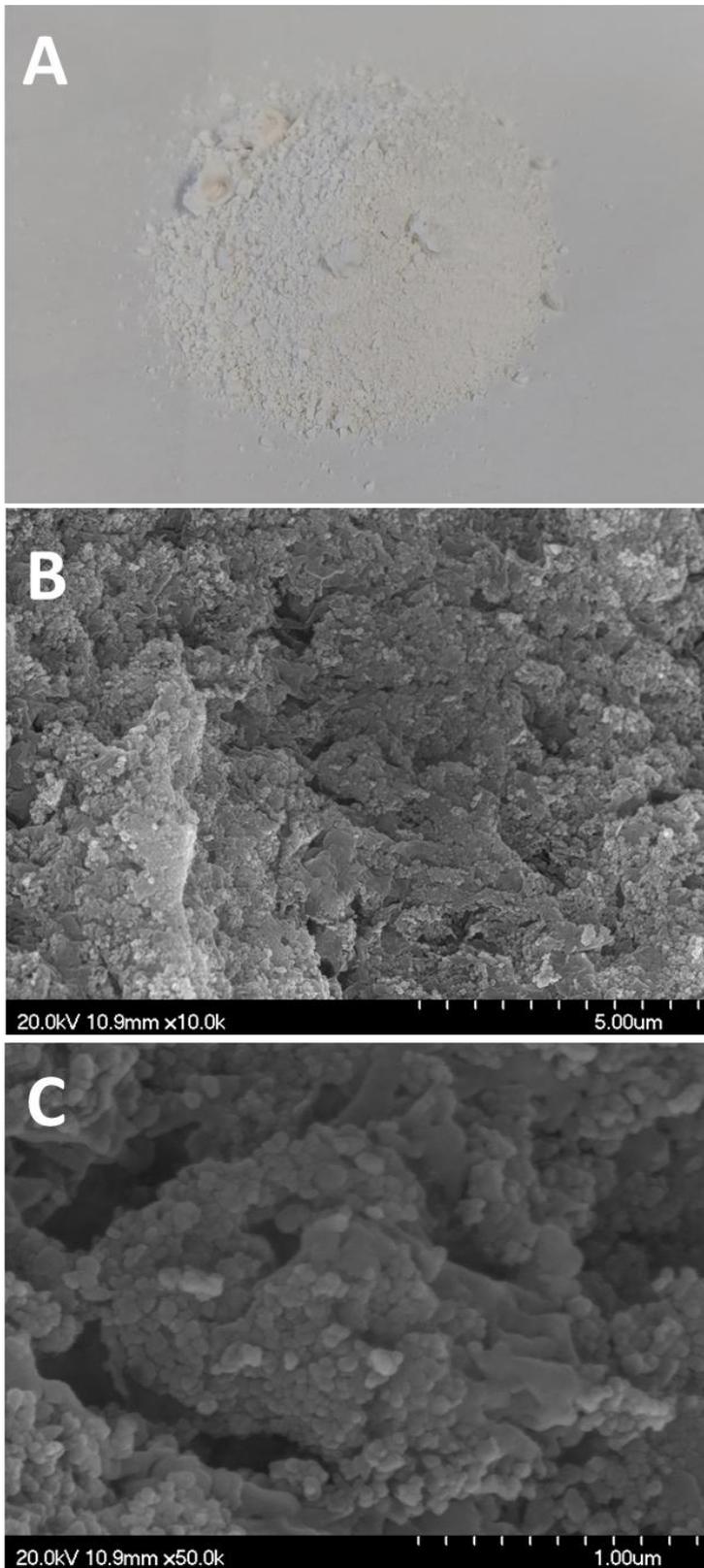


Figura 10





- ②① N.º solicitud: 201830503
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.05.2018
 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	ES 2640930 A1 (UNIV CASTILLA LA MANCHA) 07/11/2017, Páginas 5-15; reivindicación 1.	1-9
Y		10-17
Y	WO 2018059473 A1 (PRINT RITE UNICORN IMAGE PRODUCTS CO LTD ZHUHAI) 05/04/2018, párrafos 19,53	10,12-17
Y	US 2016229128 A1 (DAYAGI YOHAI et al.) 11/08/2016, párrafos 47-49, 53-54, 59,64,65,67,73-75,77-78	11,13-14
A	CN 104446393 A (QINGDAO MATT RIEU NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO LTD) 25/03/2015, párrafo 30	10,12-17
A	KR 101850414B B1 (ANDONG NATIONAL UNIV INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 19/04/2018, todo el documento.	10,12-17
A	CN 105440199 A (ZHONGSHAN POLYTECHNIC) 30/03/2016, Todo el documento.	1-17

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
01.02.2019

Examinador
C. Rodríguez Tornos

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B35/626 (2006.01)

C04B35/622 (2006.01)

B33Y70/00 (2015.01)

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

C04B, B33Y

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

INVENES, EPODOC