

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 575**

51 Int. Cl.:

B33Y 70/00 (2010.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B29C 64/106 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2016** **PCT/EP2016/053507**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016** **WO16142147**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2016** **E 16710677 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020** **EP 3265293**

54 Título: **Impresión 3D de materiales compuestos de grafeno (óxido)**

30 Prioridad:

06.03.2015 EP 15157997

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

24.03.2021

73 Titular/es:

SIGNIFY HOLDING B.V. (100.0%)
High Tech Campus 48
5656 AE Eindhoven, NL

72 Inventor/es:

GIESBERS, ADRIANUS, JOHANNES, MARIA;
KLOOTWIJK, JOHAN, HENDRIK;
BALKENENDE, ABRAHAM, RUDOLF y
TALGORN, ELISE, CLAUDE, VALENTINE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 813 575 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Impresión 3D de materiales compuestos de grafeno (óxido)

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para la producción de un objeto impreso en 3D.

Antecedentes de la invención

10 Las tecnologías aditivas en las que se incorpora un material en un objeto hecho a través de dicha tecnología son conocidas en la técnica. El documento US2013303002, por ejemplo, describe una estructura de interconexión tridimensional para dispositivos microelectrónicos y un método para producir dicha estructura de interconexión. El método comprende una etapa en la que se fabrica una estructura principal utilizando un proceso de fabricación
15 aditivo en capas. La estructura principal comprende un esqueleto de revestimiento tridimensional y una estructura de soporte. El esqueleto de revestimiento comprende partes de esqueleto de forma libre en capas que formarán las interconexiones eléctricas entre los contactos eléctricos de la estructura de interconexión después de que se aplique un material conductor sobre la estructura principal. La estructura de soporte soporta las partes del esqueleto de forma libre en capas. Se pueden quitar partes de la estructura de soporte para aislar y/o exponer las interconexiones
20 eléctricas. El esqueleto de revestimiento se puede incrustar con un material aislante para proporcionar un soporte adicional. Entre otras, las partes del esqueleto del revestimiento forman un único tubo conectado que está revestido en una superficie interior mediante el lavado de un fluido de recubrimiento a través del tubo para formar las interconexiones eléctricas.

25 La fabricación aditiva (AM) es un campo creciente de procesamiento de materiales. Se puede utilizar para la creación rápida de prototipos, la personalización, la configuración de etapa tardía o la realización de pequeñas series en producción. En muchos casos, para crear nuevas funcionalidades en objetos impresos en 3D, se necesita un cable conductor o ruta ("pista") para la alimentación. Por ejemplo, al encapsular un LED, se pueden requerir cables conductores para controlarlo y encenderlo. La instalación de cables en partes impresas en 3D requiere
30 geometrías de impresión complejas y limita la libertad de impresión. Además, la aplicación de alambres durante la impresión dificulta severamente el proceso de impresión y la velocidad (por ejemplo, la impresión debe detenerse para insertar alambres). Además, las conexiones de roscado seguirán siendo un punto débil. La impresión de rutas conductoras de metal puro en una parte no es posible con las tecnologías actuales de impresión 3D. Además, las técnicas que permiten imprimir metal (sinterización/fusión de partículas metálicas inducidas por láser o haz
35 electrónico) no permiten la impresión concomitante de otro material. Las técnicas que permiten la impresión de múltiples materiales como el modelado por deposición fundida (FDM) o la inyección, etc., aún no permiten la impresión de metales eléctricamente conductores. Para superar este problema, se pueden usar filamentos compuestos de impresión basados en metal, que muestran propiedades conductoras relativamente buenas. Sin embargo, estos filamentos tendrán que alternarse con filamentos aislantes para crear un canal conductor 3D.

40 El documento US-2014/265035 describe un método de fabricación de un objeto mediante la impresión 3D de un material que exhibe un cambio irreversible o no reversible en una propiedad de acuerdo con la cantidad de calor transferido al material durante un proceso de extrusión. En el método descrito, el material se calienta a una temperatura adecuada para la extrusión. Durante el proceso de extrusión, un controlador altera la velocidad de flujo
45 del material a través de una extrusora para provocar un cambio en la transferencia de calor al material, de modo que se pueda controlar una propiedad térmicamente controlable del material dentro del objeto.

Resumen de la invención

50 Por lo tanto, es un aspecto de la invención proporcionar un método alternativo para imprimir un objeto 3D, que preferiblemente además evita al menos en parte uno o más de los inconvenientes descritos anteriormente.

La impresión 3D de trayectorias conductoras en una matriz aislante generalmente requiere al menos dos filamentos (suponiendo, por ejemplo, un modelado por deposición fundida), un filamento con un material aislante y un filamento
55 con un metal disperso por encima del umbral de percolación. Esta invención propone utilizar un material que es un aislante pero que puede activarse (térmicamente) para convertirse en un conductor. Por lo tanto, se puede usar el mismo material para imprimir rutas aislantes y conductoras de cables incluso aislados. Esto permite técnicas de impresión que pueden imprimir solo con un solo material de partida para producir partes con elementos aislantes y conductores. Además, esto puede simplificar enormemente la impresión de objetos 3D que tienen pistas conductoras eléctricas (incorporadas en el objeto 3D). Especialmente, se propone una solución de incorporación, por
60 ejemplo, óxido de grafeno en un polímero para resolver los problemas indicados anteriormente, ya que el óxido de grafeno es un aislante, pero si es fusionado, por ejemplo, mediante un láser u otro medio, puede reducirse a grafeno, que es un buen conductor eléctrico.

65 Una ventaja adicional del uso de grafeno es la sostenibilidad. En las piezas impresas en 3D donde se depositan diferentes materiales juntos, es muy difícil separar los componentes al final de la vida útil de la pieza. Esto plantea

una dificultad especial cuando se trata de componentes y conexiones electrónicas, ya que la integración implica que todo el producto se convierte en basura electrónica. Dada la baja concentración de materiales valiosos en tales equipos integrados, la recuperación será muy limitada, mientras que la carga ambiental aumentará. El grafeno y el óxido de grafeno, u otros materiales propuestos en este documento, pueden no tener un impacto sustancial en el medio ambiente.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un método para imprimir un objeto impreso en 3D ("objeto"), de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el objeto impreso en 3D un primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad ("primer material") y un segundo tipo de material impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico ("segundo material"), en donde el método comprende: (I) proporcionar material imprimible, en donde el material imprimible tiene propiedades de aislamiento eléctrico y en donde el material imprimible es convertible por calor a un material que tiene propiedades conductoras de electricidad; (II) imprimir con una impresora 3D dicho material imprimible para generar material impreso; y (III) generar el primer tipo de material impreso sometiendo a calor parte del material impreso después de la deposición para proporcionar dicho objeto impreso en 3D.

Más especialmente, la invención proporciona un método para imprimir un objeto 3D, comprendiendo el objeto impreso en 3D un primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad y un segundo tipo de material impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico, en donde el método comprende imprimir el material imprimible para proporcionar material impreso, en donde el material imprimible se proporciona especialmente a través de una salida de impresora 3D de una impresora 3D para depositar dicho material imprimible, proporcionando de ese modo dicho material impreso como material imprimible depositado, en donde el material imprimible tiene propiedades de aislamiento eléctrico y en donde el material imprimible es convertible por calor en material que tiene propiedades conductoras de la electricidad, en donde parte del material impreso después de la deposición se somete a calor para proporcionar dicho objeto impreso en 3D (que comprende dicho primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad y dicho segundo tipo de material impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico).

El (los) método(s) indicado(s) anteriormente(s) puede(n) usarse especialmente para proporcionar un objeto 3D que tenga material eléctricamente conductor y material no conductor eléctrico (es decir, material aislante). Un objeto impreso en 3D obtenible por el método de fabricación aditiva (AM) como se describe en el presente documento comprende un primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad y un segundo tipo de material impreso que tiene propiedades aislantes de la electricidad, en donde el primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad comprende uno o más de grafito y grafeno, especialmente grafeno, y en donde el segundo tipo de material impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico comprende uno o más de grafito, óxido de grafito, grafeno y óxido de grafeno, y en donde especialmente el primer tipo de material impreso tiene una conductividad eléctrica de al menos 0.01 S/cm (Siemens por centímetro), especialmente al menos 0.1 S/cm, como al menos 1 S/cm, como por ejemplo en el rango de 1-1000 S/cm, y en donde especialmente el segundo tipo de material impreso tiene una conductividad eléctrica de un máximo de $1 \cdot 10^{-5}$ S/cm, aún más especialmente en un máximo de $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Cuando el segundo tipo de material comprende uno o más de grafito y grafeno, este estará por debajo del límite de percolación (ya que el segundo tipo de material es eléctricamente aislante). Por lo tanto, los términos "eléctricamente no conductor" o "aislante eléctrico" indican especialmente una conductividad de un máximo de $1 \cdot 10^{-5}$ S/cm; el término "eléctricamente conductor" indica especialmente una conductividad de al menos 0.01 S/cm.

Con dicho método, esencialmente con una composición, se puede crear un objeto impreso en 3D, con tecnologías de impresión 3D convencionales, tales como impresión FDM, impresión por chorro de tinta, impresión por dispensación o impresión por estereolitografía, etc., en donde dicho objeto impreso en 3D localmente tiene material conductor de electricidad y localmente tiene material eléctrico no conductor. Especialmente la parte que tiene propiedades conductoras eléctricas puede configurarse como una pista ("pista conductora de la electricidad"), como un cable (cable conductor de la electricidad). Por lo tanto, en general, la parte del objeto impreso en 3D que es eléctricamente conductor es solo una pequeña parte del objeto impreso en 3D, y el resto es eléctricamente no conductor.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un método simplificado para crear tales objetos, ya que solo puede tener que usarse una composición. Además, mediante el uso de calefacción, como por ejemplo con un láser, se pueden crear pistas conductoras con alta precisión. Sin embargo, como también se indicó anteriormente, el objeto impreso en 3D obtenible por el método de acuerdo con la invención puede salvar sustancialmente el medio ambiente, o al menos puede ser más ecológico que los productos híbridos en los que se deben aplicar diferentes tipos de materiales.

Los términos "objeto impreso en 3D" u "objeto 3D" se refieren a un objeto tridimensional obtenido mediante impresión 3D (que es un proceso de fabricación aditiva), tal como un objeto que tiene una altura, un ancho y una longitud. El objeto 3D puede ser, en principio, cualquier objeto que se pueda imprimir en 3D. Puede ser un elemento con una función de uso o un elemento puramente decorativo. Puede ser un modelo a escala de un elemento como un automóvil, una casa, un edificio, etc. Además, el objeto 3D puede ser una pieza o elemento para usar en otro

dispositivo o aparato, como una lente, un espejo, un reflector, una ventana, un colimador, una guía de onda, un elemento convertidor de color (es decir, un material luminiscente), un elemento de enfriamiento, un elemento de bloqueo, un elemento conductor de electricidad, una carcasa, un elemento de soporte mecánico, un elemento sensor, etc. El objeto impreso en 3D comprende material impreso en 3D.

La fabricación aditiva (AM) es un grupo de procesos que hacen objetos tridimensionales a partir de un modelo 3D u otra fuente de datos electrónicos principalmente a través de procesos aditivos. El proceso aditivo puede implicar la unión de granos (por sinterización, fusión o pegado) o de capas de material (por deposición o producción sucesivas de las capas, por ejemplo, polimerización), etc. Una tecnología de fabricación aditiva ampliamente utilizada es el proceso conocido como Modelado por deposición fundida (FDM). El modelo de deposición fundida (FDM) es una tecnología de fabricación aditiva comúnmente utilizada para aplicaciones de modelado, creación de prototipos y producción. FDM funciona según un principio "aditivo" colocando material en capas; un filamento de plástico o alambre de metal se desenrolla de una bobina y suministra material para producir una pieza. Posiblemente, (para termoplásticos, por ejemplo) el filamento se funde y se extruye antes de depositarse. El FDM es una tecnología de creación rápida de prototipos. Otro término para FDM es "fabricación de filamentos fusionados" (FFF). Aquí, se aplica el término "impresión 3D de filamentos" (FDP), que se considera equivalente a FDM o FFF. En general, las impresoras FDM utilizan un filamento termoplástico, que se calienta hasta su punto de fusión y luego se extruye, capa por capa (o de hecho filamento tras filamento) para crear un objeto tridimensional. Las impresoras FDM se pueden usar para imprimir objetos complicados. Por lo tanto, en una realización, el método incluye la producción del objeto impreso en 3D a través de una impresión 3D FDM. Tal filamento comprenderá así un material polimérico (además) que comprende ("hospedar") uno o más de grafeno, óxido de grafeno, grafito y óxido de grafito, véase más adelante también. El material polimérico también se indica aquí como "material huésped polimérico".

El objeto impreso en 3D está hecho especialmente (al menos en parte) de material imprimible en 3D (es decir, material que puede usarse para la impresión en 3D).

En general, estos materiales (poliméricos) tienen una temperatura de transición vítrea T_g y/o una temperatura de fusión T_m . La impresora 3D calentará el material imprimible en 3D antes de que salga de la boquilla (suponiendo, por ejemplo, FDM) a una temperatura de al menos la temperatura de transición vítrea, y en general al menos la temperatura de fusión. Por lo tanto, en una realización, el material imprimible en 3D comprende un polímero termoplástico, tal como tener una temperatura de transición vítrea (T_g) y/o un punto de fusión (T_m), y la acción del cabezal de la impresora comprende calentar uno o más elementos del receptor y material imprimible en 3D depositado en el elemento receptor a una temperatura de al menos la temperatura de transición vítrea, especialmente a una temperatura de al menos el punto de fusión. En otra realización más, el material imprimible en 3D comprende un polímero (termoplástico) que tiene un punto de fusión (T_m), y la acción del cabezal de la impresora comprende calentar uno o más del elemento receptor y el material imprimible en 3D depositado en el elemento receptor a una temperatura de al menos el punto de fusión. Ejemplos específicos de materiales que pueden usarse (en el presente documento) pueden ser seleccionados, por ejemplo, del grupo que consiste en acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), ácido poliláctico (PLA), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliestireno (PS), lignina, caucho, etc.

Como se indicó anteriormente, también se pueden aplicar técnicas distintas de FDM, tales como impresión por chorro de tinta, estereolitografía, impresión por pulverización, impresión en lecho de polvo, etc. Como se indicó anteriormente, cualquier material imprimible que se use, incluirá especialmente unas especies conductoras o un precursor de las mismas. El término "material imprimible" también puede referirse a una pluralidad de diferentes materiales imprimibles en 3D. El término "material imprimible" se refiere al material que se puede imprimir. Por ejemplo, en el caso de FDM, el material imprimible puede comprender un polímero calentado que sea fluido. El material imprimible puede ser sólido a temperatura ambiente, pero al calentarse puede volverse imprimible (es decir, especialmente fluido). Este calentamiento está especialmente destinado a proporcionar un material fluido o imprimible; se puede aplicar un calor adicional para convertir (parte de) el material imprimible en el primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad. En el caso de la estereolitografía, el material imprimible puede comprender material líquido que es curable (por luz, tal como la radiación láser), etc. En el caso de la impresión por inyección de tinta, el material imprimible puede comprender partículas (especialmente grafeno (óxido) y/o escamas de grafito (óxido)) en un líquido (que puede evaporarse o ser evaporado después de la deposición). En el caso de la unión del polvo, el material imprimible puede comprender partículas que se mantienen unidas por un material de unión (pegamento). En el caso de la sinterización o fusión del polvo, el material imprimible puede comprender partículas que se sinterizan o funden juntas por calor. El término "material impreso" especialmente en este documento se refiere al material imprimible que se ha depositado o impreso. Por lo tanto, el término "material imprimible" en este documento se refiere especialmente al material no (todavía) depositado o impreso.

Los métodos indicados anteriormente de acuerdo con la invención pueden verse así como una modificación de un método de impresión 3D general, como especialmente un método de impresión 3D para imprimir un objeto 3D ("objeto"), comprendiendo el objeto impreso en 3D un material impreso, en donde el método (impresión 3D general) comprende imprimir el material imprimible para proporcionar material impreso. El material imprimible puede proporcionarse especialmente a través de una salida de impresora 3D de una impresora 3D para depositar dicho

material imprimible, proporcionando de ese modo dicho material impreso como material imprimible depositado, aunque, como se indicó anteriormente, también pueden ser posibles otras realizaciones.

La modificación del método de impresión 3D general puede en una realización especialmente dirigida a una etapa de calentamiento (n adicional), que en una realización puede usarse para calentar el material imprimible antes de la deposición en un elemento receptor (o en 3D material impreso, ya impreso, en dicho elemento receptor) para convertir el material imprimible en material imprimible conductor de electricidad. En otra realización, la etapa de calentamiento puede usarse para calentar el material impreso (recién) generado (tal como material imprimible depositado), para proporcionar el segundo tipo de material impreso. La modificación puede en una realización también referirse al material imprimible utilizado. Por ejemplo, el material imprimible puede comprender material conductor de electricidad, pero en una concentración por debajo del límite de percolación, es decir, el material imprimible no es conductor. Al aumentar la concentración (véase más abajo), se puede alcanzar el límite de percolación, proporcionando así material eléctricamente conductor. En otra realización más, el material imprimible comprende un precursor de un material eléctricamente conductor, sin embargo, el precursor es (sustancialmente) eléctricamente no conductor. Tras la conversión (por ejemplo, un tratamiento térmico, véase más abajo), el precursor se convierte en una especie eléctricamente conductora, proporcionando así un material (imprimible) que puede ser eléctricamente conductor. Por lo tanto, el óxido de grafeno y/o el óxido de grafito pueden usarse como precursores. Nótese que, en las realizaciones, el segundo tipo de material impreso puede incluir dicho precursor (que, por lo tanto, no es un convertidor (térmicamente)).

Para comenzar con la modificación que se refiere al material imprimible utilizado, el material imprimible puede en una realización comprender un material (o especie) conductor de electricidad, o en otra realización comprender un precursor del mismo, o en otra realización adicional comprender una combinación del mismo.

El material eléctricamente conductor puede comprender especialmente uno o más de grafeno y grafito, especialmente grafeno. El término "material conductor de la electricidad" se refiere especialmente a las especies conductoras de la electricidad que pueden, por ejemplo, estar compuestas por el material imprimible, tal como material eléctricamente conductor hospedado por un material polimérico. El término "grafeno" es conocido en la técnica y se refiere especialmente a monocapas de átomos de carbono en una configuración hexagonal. El término "grafeno" también puede usarse para múltiples capas del mismo, como hasta aproximadamente pilas de diez monocapas. Las pilas más grandes generalmente se indican como grafito. Especialmente, el grafeno o grafito se proporcionan en forma de escamas. Las escamas generalmente tienen dimensiones en el rango de 0.3-5 nm de espesor (es decir, hasta aproximadamente 10 monocapas), y en el rango de hasta 50 nm, como hasta 500 µm, en longitud/anchura/diámetro, como en el rango de 0.05-500 µm.

Incluso cuando el material imprimible comprende (tal) material eléctricamente conductor, el material imprimible (que comprende dicho material eléctricamente conductor), al menos antes de la impresión, puede ser sustancialmente no conductor de electricidad. Por lo tanto, como se indicó anteriormente, el material imprimible tiene propiedades de aislamiento eléctrico. Si este material se proporciona per se en un elemento receptor, o en material impreso en dicho elemento receptor, el material (recién) impreso también tendrá propiedades sustancialmente aislantes. Por lo tanto, cuando se aplica material imprimible que comprende material conductor de electricidad, el material conductor de electricidad está disponible por debajo del límite de percolación, es decir, una concentración por debajo de la cual el material es un aislador eléctrico (y por encima del cual el material puede tener propiedades conductoras de electricidad).

El material imprimible puede comprender especialmente un material huésped, en donde el material conductor de la electricidad, o su precursor, está incrustado, tal como disperso.

Por ejemplo, el material imprimible ("compuesto") puede comprender en una realización un material polimérico que comprende dicho material eléctricamente conductor (incrustado en el material polimérico). En general, el porcentaje en volumen del material eléctricamente conductor (en el material polimérico (huésped)) puede estar por debajo de aproximadamente 20% en volumen, tal como por debajo de aproximadamente 10 vol. %, tal como incluso por debajo de aproximadamente 2% vol. La concentración puede depender del tipo de material eléctricamente conductor, como en forma de escamas o de forma más esférica. Al eliminar parte del material del huésped, como por calentamiento, se aumenta la concentración y se puede pasar el límite de percolación. De este modo, se obtiene un material eléctricamente conductor. Como se explicará más adelante, parte del material impreso se somete a calor. La parte restante del material impreso que no se somete al calor mantendrá sus propiedades aislantes. Por lo tanto, dicho material puede comprender material polimérico que comprende uno o más de grafito y grafeno. El material polimérico (huésped) es, por lo tanto, especialmente eléctricamente no conductor. Por lo tanto, el material imprimible puede comprender en una realización un material eléctricamente conductor, tal como grafeno y/o grafito, pero (en general) no es eléctricamente conductor, es decir, el material eléctricamente conductor en el material imprimible está especialmente a una concentración por debajo del límite de percolación.

El material eléctricamente aislante puede comprender especialmente uno o más de óxido de grafeno y óxido de grafito, especialmente óxido de grafeno. El término "material eléctricamente aislante", por lo tanto, se refiere especialmente a las especies eléctricamente no conductoras que pueden, por ejemplo, estar compuestas por el

material imprimible, como el material aislante eléctrico hospedado por un material polimérico. Los términos "óxido de grafeno" y "óxido de grafito" son conocidos en la técnica y se refieren especialmente a la modificación con oxígeno de grafeno y grafito, respectivamente. Aquí, el óxido de grafeno y/o el óxido de grafito son, por lo tanto, precursores (potenciales) de material eléctricamente conductor. Especialmente, el óxido de grafeno u óxido de grafito se proporcionan como escamas. Las escamas generalmente tienen dimensiones en el rango de 0.3-5 nm de espesor (es decir, hasta aproximadamente 10 monocapas), y en el rango de 0.05-500 μm de longitud/ancho/diámetro.

Por lo tanto, el material conductor de la electricidad, o su precursor, comprende especialmente partículas, tales como escamas.

Por lo tanto, cuando el material imprimible comprende material eléctricamente aislante, tal como óxido de grafeno, tal material cuando se proporciona per se en un elemento receptor, o en material impreso en dicho elemento receptor, tendrá propiedades sustancialmente aislantes eléctricamente. Por lo tanto, durante la impresión, es decir, el material imprimible, o después de la impresión, es decir, el material impreso, tiene que sufrir una modificación para volverse eléctricamente conductor (cuando la parte relevante debe ser eléctricamente conductora).

Para la transición de aislante a conductor, se aplica calor, ya que el óxido de grafeno y/o el óxido de grafito pueden reducirse por calor, véase por ejemplo también D.R. Dreyer et al., Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 228-240, y Trusovas et al., Carbon 52(2013), p. 574-582, que se incorporan aquí como referencia. Por ejemplo, se indica que la irradiación de óxido de grafito con un solo pulso láser a una fluencia de 0.04 J/cm² (50 mW) puede aumentar localmente la temperatura a 1400°C durante unos pocos nanosegundos, lo que puede ser suficiente para la reducción efectiva de óxido de grafito a grafeno con una pluralidad de pulsos.

Por ejemplo, el calentamiento puede utilizar una potencia de salida láser de al menos 0.036 W y una velocidad del haz de 0.01 m/s o menos, por ejemplo, 0.005 m/s o menos. Alternativamente, el calentamiento puede utilizar una potencia de salida láser de al menos 0.05 W y una velocidad del haz de 0.02 m/s o menos, por ejemplo, 0.01 m/s o menos. Se prevé que también una potencia de salida de láser de menos de 0.036 pueda lograr la ablación cuando se combina con una velocidad de haz muy baja, por ejemplo, aproximadamente 0.001 m/s (1 mm/s) o menos.

En algunas realizaciones, el material impreso se expone al calentamiento de un tiempo de exposición de hasta 15 ms. En otras realizaciones, la capa se expone al calentamiento de un tiempo de exposición de menos de 12 ms, tal como menos de 10 ms, o tal como menos de 8 ms. En otras realizaciones, la capa se expone al calentamiento de un tiempo de exposición de menos de 6 ms, tal como menos de 4 ms, o tal como menos de 2 ms. El tiempo de exposición se selecciona adecuadamente con respecto a la potencia de salida del láser, y/o la densidad de potencia del láser absorbido, para lograr la ablación. Más específicamente, cuanto más corto es el tiempo de exposición, generalmente se requiere una mayor potencia de salida del láser para lograr la ablación de la capa que comprende óxido de grafeno. En algunas realizaciones, el calentamiento está adaptado para proporcionar una densidad de potencia de láser absorbida de al menos 400 W/mm². Por ejemplo, el calentamiento puede adaptarse para proporcionar una densidad de potencia de láser absorbida de al menos 500 W/mm², tal como al menos 600 W/mm², o al menos 700 W/mm². En algunas realizaciones, el calentamiento en la etapa (b) está adaptado para proporcionar una densidad de potencia de láser absorbida de al menos 800 W/mm². En algunas realizaciones, el calentamiento está adaptado para proporcionar una densidad de energía de menos de 6.4 J/mm². En otras realizaciones, el calentamiento en la etapa (b) proporciona una densidad de energía de menos de 5 J/mm², tal como menos de 4 J/mm², o tal como menos de 3 J/mm². Sin embargo, especialmente el calentamiento puede adaptarse para proporcionar una densidad de energía de al menos 0.1 J/mm², tal como al menos 0.5 J/mm².

Asimismo, el calentamiento con una unidad de calentamiento puede aplicarse para convertir el óxido de grafito y/o el óxido de grafeno en grafito y/o grafeno, especialmente grafeno.

Especialmente, el calentamiento para convertir uno o más de óxido de grafeno y óxido de grafito en grafeno o grafito, respectivamente, especialmente grafeno, puede requerir temporalmente (y localmente) una temperatura de al menos 1000°C.

Sin embargo, en una realización específica, se puede aplicar especialmente una unidad de calentamiento para aumentar la concentración de (ya) grafito y/o grafeno disponibles (por encima del límite de percolación). Esto puede requerir temperaturas más bajas que la conversión de los precursores.

Anteriormente, se han descrito realizaciones en las que el material imprimible comprende material polimérico, el material polimérico además comprende (hospeda) material eléctricamente conductor. Sin embargo, el material imprimible también puede comprender un material polimérico que hospeda un precursor de material eléctricamente conductor (es decir, con el precursor especialmente uno o más de óxido de grafito y óxido de grafeno), siendo el precursor especialmente aislante de la electricidad. El material imprimible puede en una realización (por lo tanto) comprender especialmente un material huésped, en donde el material eléctricamente aislante está incrustado, tal como disperso. Por ejemplo, el material imprimible ("compuesto") puede comprender un material polimérico que comprende dicho material eléctricamente aislante (incrustado en el material polimérico). En general, el porcentaje en volumen del material eléctricamente aislante (en el material polimérico (huésped)) puede ser inferior a

aproximadamente 20% en volumen, tal como inferior a aproximadamente 10% en volumen, tal como incluso por debajo de aproximadamente 2% en vol. Sin embargo, la concentración en el material imprimible también puede ser mayor, ya que el material imprimible no es eléctricamente conductor (es decir, el óxido de grafito y/u óxido de grafeno no es eléctricamente conductor; y tampoco lo será especialmente el material polimérico (huésped)). Debido al calor (adicional), el material imprimible o impreso se transforma en material eléctricamente conductor, debido a la reducción y, opcionalmente, asistido por un aumento de la concentración (por encima del límite de percolación, cuando la reducción solo conduciría, por ejemplo, al material descrito anteriormente que comprende material conductor de electricidad pero por debajo del límite de percolación). Como se explicará más adelante, parte del material impreso se somete a calor. La parte restante del material impreso que no se somete a calor mantendrá sus propiedades aislantes. Por lo tanto, dicho material puede comprender material polimérico que comprende uno o más de óxido de grafito y óxido de grafeno (y opcionalmente grafeno y/o grafito, pero por debajo del límite de percolación).

El material huésped comprende especialmente material que tiene una temperatura de descomposición relativamente baja o una temperatura de ebullición relativamente baja o una temperatura de sublimación relativamente baja, especialmente al menos más baja que la temperatura de descomposición o temperatura de sublimación de grafeno o grafito, respectivamente. Como el grafeno es bastante estable, la eliminación térmica del material huésped se producirá en general a una tasa mayor que la del grafeno. La eliminación del material huésped, en puntos dedicados, puede usarse para aumentar el porcentaje en volumen de la especie de grafeno y/o grafito eléctricamente conductor, pasando así el límite de percolación y permitiendo la generación de material impreso (o imprimible) con propiedades conductoras de la electricidad. Aquí, el término "temperatura" también puede referirse a un rango de temperatura (ya que también se pueden aplicar composiciones multicomponentes, que incluyen polímeros que tienen diferentes longitudes de cadena, etc.). El material imprimible puede comprender (entre otros) uno o más de óxido de grafeno, óxido de grafito, grafeno y grafito, especialmente hospedados por un material polimérico. El óxido de grafeno, óxido de grafito, grafeno y grafito también se indican como "material de relleno". Por lo tanto, especialmente el material de relleno tiene una estabilidad que es mayor que la estabilidad del material huésped (polimérico).

Ejemplos de materiales poliméricos que pueden usarse como material huésped pueden ser disolventes, por ejemplo, etanol, N,N-dimetilformamida, tetrahidrofurano, etilenglicol, aglutinantes mecánicos que se queman en una etapa posterior, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), copolímeros acrílicos, etc.

Como se indicó anteriormente, el calentamiento puede ejecutarse con una unidad de calentamiento, tal como con un láser, tal como por irradiación de parte del material impreso. De este modo, se proporciona un objeto 3D que tiene material eléctricamente conductor y material eléctrico no conductor. Como se indicó anteriormente, en una realización, especialmente el primer tipo de material impreso tiene una conductividad eléctrica de al menos 0.01 S/cm, tal como al menos 0.1 S/cm, tal como al menos 1 S/cm, y especialmente el segundo tipo de material impreso. El material tiene una conductividad eléctrica de $1 \cdot 10^{-5}$ S/cm como máximo. Tal método puede comprender especialmente imprimir pistas conductoras eléctricas rodeadas por dicho segundo tipo de material impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico. Por lo tanto, el objeto impreso en 3D puede comprender especialmente pistas conductoras eléctricas rodeadas por dicho segundo tipo de material impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico. Estas pistas pueden estar completamente ocultas en el objeto impreso en 3D, opcionalmente, excepto por ejemplo para permitir la conexión eléctrica con una fuente de alimentación externa (aunque incluso la fuente de alimentación puede integrarse opcionalmente en el objeto impreso en 3D). El calentamiento para proporcionar (al final) material impreso eléctricamente conductor no es, por lo tanto, en general un simple calentamiento para ayudar, por ejemplo, a la fluidez del material imprimible; el calentamiento para proporcionar (al final) material impreso eléctricamente conductor es especialmente un calentamiento (1) para convertir óxido de grafito y/u óxido de grafeno en grafito y/o grafeno, respectivamente, y/o (2) para eliminar al menos parte del material huésped (polimérico). Opcionalmente, esta eliminación también puede incluir la carbonificación (del material polimérico del huésped).

Por lo tanto, la divulgación incluye realizaciones que incluyen una reducción de la carga (tal como óxido de grafeno) que conduce a la conductividad eléctrica. La concentración de carga puede en estas realizaciones especialmente estar por encima del límite de percolación (del precursor reducido). La ventaja es que se puede imprimir sin cambiar localmente el grosor depositado ya que el volumen del huésped básicamente permanece constante. La divulgación también incluye realizaciones que incluyen disminuir/reducir el material huésped que conduce a la conductividad eléctrica. Aquí se puede necesitar especialmente comenzar con especies conductoras de electricidad por debajo del "límite de percolación". Debido al tratamiento, se superará el límite de percolación. Estas realizaciones se pueden combinar. Por ejemplo, se puede comenzar con óxido de grafeno por debajo (o por encima) del "límite de percolación". Debido al tratamiento, el grafeno se reduce localmente y simultáneamente se puede exceder la filtración. Por lo tanto, el calor y/o la radiación (es decir, el calor) del óxido de grafeno aislante y/u óxido de grafito pueden convertirse en especies conductoras de electricidad. Dependiendo de la concentración, esto puede estar por debajo o por encima de la percolación limitada. Al estar por encima del límite de percolación, el material impreso será eléctricamente conductor. El calor y/o la radiación (por lo tanto) también pueden ayudar a aumentar la concentración por encima del límite de percolación al reducir la cantidad relativa de material huésped (especialmente material polimérico) y, por lo tanto, aumentar la concentración.

En una realización adicional, la impresora 3D puede comprender además una unidad láser configurada para irradiar parte del material impreso con radiación láser para proporcionar dicho primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de electricidad. El láser está especialmente configurado para proporcionar radiación láser, como una o más de radiación UV (ultravioleta), radiación VIS (visible) y radiación IR (infrarroja). Especialmente cuando se aplica una unidad láser, en una realización, el material imprimible comprende un material huésped que comprende un material polimérico y uno o más de grafito y grafeno (incrustado en el material polimérico (huésped)), en donde el material imprimible tiene propiedades de aislamiento eléctrico (especialmente debido a una concentración de las especies conductoras de electricidad por debajo del límite de percolación), y en donde el método comprende imprimir dicho material imprimible y eliminar al menos parte del material huésped del material impreso irradiando dicho material impreso, para proporcionar dicho primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de electricidad. Al eliminar parte del material huésped, la concentración del material eléctricamente conductor aumenta especialmente por encima del límite de percolación, y el material se vuelve eléctricamente conductor. En dicha realización, el material imprimible puede comprender especialmente una o más escamas de grafito y escamas de grafeno, incluso más especialmente el material imprimible (al menos) comprende escamas de grafeno.

En otra realización más, el material imprimible comprende un material huésped que comprende un material polimérico y uno o más de óxido de grafito y óxido de grafeno (incrustado en el material polimérico (huésped)), en donde el método comprende imprimir dicho material imprimible y reducir al menos parte del uno o más del óxido de grafito y el óxido de grafeno irradiando dicho material impreso para proporcionar dicho primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad. Aquí, la irradiación se usa al menos para reducir el material oxidado. Además, la radiación láser puede usarse para aumentar la concentración (si es necesario). En dicha realización, el material imprimible comprende un polímero que comprende una o más escamas de óxido de grafito y escamas de óxido de grafeno.

Por lo tanto, la impresora 3D puede comprender una unidad de conversión, tal como una unidad de calentamiento y/o una unidad láser. Además, el método como se describe en el presente documento puede incluir el uso de dicha unidad de conversión. Especialmente, la unidad de conversión está configurada para proporcionar (al final) material impreso eléctricamente conductor mediante (1) convertir mediante calor el óxido de grafito y/o óxido de grafeno en grafito y/o grafeno, respectivamente, y/o mediante (2) eliminación por calentamiento de al menos parte del material huésped (polimérico) (proporcionando de este modo especialmente una concentración de las especies conductoras de electricidad por encima del límite de percolación). El calor puede ser proporcionado por ejemplo, por un gas caliente y/o un láser, etc.

En general, el porcentaje en volumen del material eléctricamente conductor en el primer tipo de material impreso puede ser superior a aproximadamente 2% en volumen, tal como superior a aproximadamente 10% en volumen, tal como incluso por encima de aproximadamente 20% en volumen. La concentración puede depender del tipo de material eléctricamente conductor, tal como en forma de escamas o de forma más esférica. Especialmente, la concentración en el material imprimible puede elegirse de modo que el material impreso, cuando se configura como primer tipo de material impreso, y cuando se somete al presente método, tenga una concentración de material eléctricamente conductor (como grafeno y/o grafito) que está por encima del límite de percolación.

En general, el porcentaje en volumen del material eléctricamente conductor (si lo hay) en el segundo tipo de material impreso puede estar por debajo de aproximadamente 20% en volumen, tal como por debajo de aproximadamente 10% en volumen, tal como incluso por debajo de aproximadamente 2% en volumen. La concentración puede depender del tipo de material eléctricamente conductor, como en forma de escamas o de forma más esférica. Especialmente, la concentración en el material imprimible puede elegirse de modo que el material impreso, cuando se configura como segundo tipo de material impreso, tenga una concentración de material conductor de electricidad (como grafeno y/o grafito) que esté por debajo del límite de percolación.

Por lo tanto, en realizaciones, el material impreso es eléctricamente aislante (es decir, el material impreso no es eléctricamente conductor), pero por irradiación con radiación láser (y/o calentamiento con la unidad de calentamiento), el material impreso se convierte al segundo tipo de material. Si la unidad láser (y/o la unidad de calentamiento) está configurada para calentar el material imprimible, en realizaciones el material imprimible es eléctricamente aislante (es decir, el material imprimible no es eléctricamente conductor), pero por irradiación con radiación láser (y/o calentamiento con la unidad de calentamiento), el material imprimible puede convertirse en el segundo tipo de material.

Un objeto impreso en 3D que puede obtenerse por el método de acuerdo con la invención puede someterse adicionalmente a, por ejemplo, un tratamiento posterior y/u otras acciones. Por ejemplo, el objeto impreso en 3D puede pulirse, recubrirse, etc. Además, en una realización, el método de la invención puede comprender además conectar funcionalmente un componente eléctrico y el material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad. Nótese que, opcionalmente, dicha conexión funcional también puede generarse durante el proceso de impresión 3D, como también opcionalmente durante este proceso de impresión 3D, un componente eléctrico puede integrarse en el objeto impreso en 3D (en construcción). El término "componente eléctrico" puede, por ejemplo,

referirse a un circuito integrado, PCB, una batería, un controlador, pero también a una fuente de luz (ya que una fuente de luz puede considerarse un componente óptico y un componente eléctrico), etc.

Una impresora 3D especialmente configurada para ejecutar el método descrito aquí es una impresora 3D configurada para imprimir un objeto impreso en 3D, comprendiendo el objeto impreso en 3D un primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad y un segundo tipo de material impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico, comprendiendo la impresora 3D especialmente un almacenamiento para un material imprimible, y un cabezal de impresora que comprende una salida de impresora 3D para imprimir dicho material imprimible 3D en un elemento receptor, en donde el material imprimible tiene propiedades de aislamiento eléctrico y en donde el material imprimible es convertible por calor a un material que tiene propiedades conductoras de la electricidad, en donde la impresora 3D comprende además una unidad de conversión configurada para convertir dicho material imprimible que tiene propiedades de aislamiento eléctrico en material que tiene propiedades conductoras de la electricidad sometiendo el material impreso después de la deposición al calor, para proporcionar dicho impreso 3D objeto generando el primer tipo de material impreso. Por lo tanto, la unidad de conversión puede incluir una o más unidades láser (véase también arriba) o un calentador (véase también arriba). El término "unidad de conversión" también puede referirse a una pluralidad de unidades de conversión. En una realización específica, la impresora es una impresora de modelado por deposición fundida. Además, especialmente la unidad de conversión comprende una o más de (i) una unidad de calentamiento configurada para someter el material imprimible aguas abajo de la salida de la impresora 3D pero antes de la deposición al calor, en donde la unidad de calentamiento está en realizaciones específicas funcionalmente acopladas al cabezal de la impresora o el elemento receptor, y (ii) una unidad de radiación configurada para proporcionar una o más radiaciones UV, radiación VIS y radiación IR al material impreso. Al acoplar funcionalmente la unidad de conversión al cabezal de la impresora o al elemento receptor, la unidad de conversión puede seguir los movimientos del cabezal de la impresora o el elemento receptor respectivamente. Especialmente, la impresora 3D puede incluir un cabezal de impresora móvil (para ejecutar el método de impresión 3D), y la unidad de conversión puede estar asociada en realizaciones con dicho cabezal de impresora móvil.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones de la invención se describirán ahora, solo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos en los que los símbolos de referencia correspondientes indican partes correspondientes, y en los cuales:

Las Figuras 1a-1c representan esquemáticamente algunos aspectos de la invención;

La Figura 2 muestra esquemáticamente que la forma 3D se puede construir imprimiendo capa por capa del material compuesto, por ejemplo, por impresión FDM. La ruta de conducción 3D se puede crear reduciendo localmente el óxido de grafeno mediante irradiación láser o mediante un tratamiento térmico fuerte durante la deposición del compuesto GO (óxido de grafeno u óxido de grafito); y

La Figura 3 representa esquemáticamente una realización donde se usa un calentador para reducir el óxido de grafeno a grafeno.

Los dibujos esquemáticos no están necesariamente a escala.

Descripción detallada de las realizaciones

La figura 1a representa esquemáticamente las posibles etapas del proceso de un método para imprimir un objeto 100 impreso en 3D. Como se indicó anteriormente, el objeto 100 impreso en 3D comprende un primer tipo de material 1120 impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad y un segundo tipo de material 2120 impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico. Para obtener dicho objeto 100, se puede usar un método que comprende proporcionar material 110 imprimible, en donde el material 110 imprimible tiene propiedades de aislamiento eléctrico y en donde el material 110 imprimible es convertible por calor a un material 1110,1120 que tiene propiedades eléctricamente conductoras.

Por lo tanto, el método incluye proporcionar material 110 imprimible. Posteriormente, con una impresora 500 3D dicho material 110 imprimible puede imprimirse, para generar material 120 impreso. Durante el acto de generar el material 120 impreso o después de haber generado el material 120 impreso, el material 110 imprimible o el material 120 impreso puede someterse a calor. Por lo tanto, parte del material 110 imprimible puede calentarse antes de la generación del material 120 impreso. Alternativa o adicionalmente, parte del material 120 impreso puede calentarse después de la deposición. De esta manera, puede proporcionarse dicho objeto 100 impreso en 3D. La referencia 1120 por lo tanto se refiere a un primer tipo de material impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad, la referencia 1110 se refiere a un material imprimible que tiene propiedades conductoras de la electricidad. Aquí, se indica que parte del material puede calentarse. Como el objeto 3D debería incluir especialmente partes conductoras y aislantes, en general solo se calentará parte del material imprimible y/o parte del material impreso. La expresión "antes de la generación del material 120 impreso" indica especialmente que se

proporciona el material imprimible, pero que aún no se ha depositado o impreso, es decir, es un material imprimible. Cuando se genera (deposita), el material se indica como material impreso (o material impreso depositado).

Con referencia a la Figura 1a, la referencia 1 puede indicar materiales de partida para producir el material 110 imprimible. Por ejemplo, los materiales de partida pueden comprender polímero para el material 111 huésped de polímero y escamas 112 de grafeno u óxido de grafeno (hospedado por el material 111 (huésped) de polímero). Este material se convierte en material imprimible ("compuesto"). Para que el material imprimible sea realmente imprimible, puede ser necesario calentar el material imprimible o curar el material imprimible; esta es la acción de impresión, que conduce al material 120 impreso, que puede ser material depositado o material imprimible depositado. Esta etapa se indica con I.

Habiendo proporcionado el material 120 impreso, parte de él puede procesarse adicionalmente en material 1120 eléctricamente conductor (impreso); esto se indica con IIb. Otra parte puede permanecer igual, lo que se indica con la línea discontinua con referencia IIa. La conversión del material 120 impreso en material 1120 impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad se obtiene calentando el material impreso, el cual se indica con el símbolo Q.

Alternativa o adicionalmente, parte del material 110 imprimible puede someterse a calentamiento antes de proporcionarlo como material impreso (es decir, especialmente antes de la deposición). Esta ruta se indica con III; la referencia Q nuevamente indica la acción de conversión. El producto así obtenido, material imprimible que tiene propiedades conductoras de la electricidad, e indicado con la referencia 1110, puede depositarse dando lugar al material 120 impreso, teniendo aquí el material 1120 impreso propiedades conductoras de la electricidad, proceso que se indica con la referencia IVa. Alternativa o adicionalmente, parte de este material después de la impresión, es decir, que se ha obtenido como material impreso, puede someterse adicionalmente a calor; esto se indica con IVb. Tal calentamiento adicional puede llevar a una conducción más alta, ya que se puede aumentar la concentración de las especies conductoras de electricidad.

Nótese que, de forma alternativa o adicional, el material imprimible puede someterse a un calentamiento intermedio, indicado con V, que conduce a un material imprimible que no es conductor de electricidad (pero que ha sido sometido a un poco de calor después de proporcionar dicho material imprimible, tal como corriente abajo de una boquilla de una impresora 3D (FDM) o impresora de inyección de tinta, etc.). Este material, indicado con la referencia 3110, puede seguir posteriormente la misma ruta que se indica con I, aunque en general la mayor parte del material como material 120 impreso se convertirá posteriormente en material 1120 impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad (IIb). Esta opción se puede elegir cuando una conversión total del material 110 imprimible durante el flujo puede llevar a propiedades no deseadas, por ejemplo, en términos de fluidez.

La ejecución de una o más de las acciones como se indicó anteriormente en una pluralidad de etapas puede llevar finalmente a un objeto 100 3D impreso. A modo de ejemplo, este objeto 100 tiene además una fuente de luz integrada, como ejemplo de un componente 420 eléctrico, que está funcionalmente conectado con el material 1120 impreso que tiene propiedades eléctricamente conductoras, aquí pistas 1127 eléctricamente conductoras (es decir, pistas impresas). Otros conectores 1128 están funcionalmente conectados a estas pistas 1127, por ejemplo, para una conexión funcional con una fuente de alimentación (no representada).

La figura 1b representa esquemáticamente una realización de una impresora 3D que puede usarse, por ejemplo, para el método AM como se describe en el presente documento. Esta figura 1b muestra una impresora 500 3D que comprende un cabezal 501 de impresora que comprende una primera boquilla 502 para imprimir un material 110 imprimible en 3D en un elemento 550 receptor. A modo de ejemplo, se representa esquemáticamente una realización de una impresora FDM. Sin embargo, también pueden ser posibles otras impresoras, como una impresora de litografía estereó. La referencia 500 indica una impresora 3D. La referencia 530 indica la unidad funcional configurada para la impresión 3D, especialmente la impresión FDM 3D; esta referencia también puede indicar la unidad de la etapa de impresión 3D. Aquí, solo se representa esquemáticamente el cabezal de la impresora para proporcionar material impreso en 3D, como un cabezal de impresora 3D FDM. La referencia 501 indica el cabezal de la impresora. La impresora 3D puede incluir una pluralidad de cabezales de impresora, aunque también son posibles otras realizaciones. La referencia 502 indica una boquilla de impresora. La referencia 320 indica un filamento de material imprimible en 3D (como se indicó anteriormente). En aras de la claridad, no se han representado todas las características de la impresora 3D, solo aquellas que son de especial relevancia para la presente divulgación.

La impresora 500 3D está configurada para generar un elemento 10 3D depositando en un elemento 550 receptor una pluralidad de filamentos 320 en donde cada filamento 20 comprende material imprimible en 3D, tal como uno que tiene un punto de fusión T_m . La impresora 500 3D está configurada para calentar el material de filamento corriente arriba de la boquilla 502 de la impresora. Esto puede hacerse, por ejemplo, con un dispositivo que comprende una o más de una función de extrusión y/o calentamiento. Dicho dispositivo se indica con la referencia 573, y está dispuesto corriente arriba de la boquilla 502 de la impresora (es decir, a tiempo antes de que el material de filamento salga de la boquilla 502 de la impresora). La referencia 572 indica un carrete con material, especialmente en forma de alambre. La impresora 500 3D transforma este en un filamento o fibra 320. Organizand

filamento por filamento y filamento sobre filamento, puede formarse un elemento 10 3D. Sin embargo, la técnica de impresión 3D utilizada en este documento no se limita a FDM (véase también más arriba). La referencia 580 indica un almacenamiento del material imprimible (o un precursor del mismo). Por ejemplo, el carrete con material puede usarse como almacenamiento.

La impresora 500 3D comprende además una unidad 1100 de conversión, aquí a modo de ejemplo una unidad 1150 de calentamiento. La unidad 1150 de calentamiento puede estar funcionalmente acoplada al cabezal 501 de impresora. La unidad 1150 de calentamiento está especialmente configurada para proporcionar calor al material 110 imprimible durante el flujo (al elemento 550 receptor). Opcionalmente, la unidad de calentamiento puede comprender un láser.

La impresora 500 3D en la Figura 1c comprende además una unidad 1100 de conversión, aquí a modo de ejemplo una unidad 1140 láser. La unidad 1140 láser está especialmente configurada para proporcionar calor al material 120 impreso en el elemento 550 del receptor. La radiación de la unidad láser se indica con la referencia 1141. Alternativa o adicionalmente, la unidad 1140 láser puede configurarse para irradiar material imprimible antes de la deposición, es decir, durante el flujo.

En una realización específica, por ejemplo, se puede usar un material compuesto que incorpora escamas de óxido de grafeno por encima del umbral de percolación. El material compuesto aplicado es un aislante (ya que el óxido de grafeno es sustancialmente no conductor de electricidad). Sin embargo, al iluminarlo con un láser, el óxido de grafeno se puede reducir localmente a grafeno, que es un buen conductor. Puesto que se halla por encima del umbral de percolación, la parte impresa iluminada se convertirá en un conductor.

La Figura 2 muestra una representación esquemática de cómo se puede crear una trayectoria conductora 3D imprimiendo capa por capa (por ejemplo, con una impresora FDM) en combinación con calentamiento por irradiación láser.

Se puede lograr un resultado similar calentando el filamento 320 una vez que sale de la boquilla, véase Figura 3. El calor también reducirá el óxido de grafeno. El calentamiento en tiempos prediseñados conducirá a áreas conductoras alternadas por áreas aislantes para crear una ruta conductora 3D.

Como alternativa al uso de óxido de grafeno por encima del límite de percolación, también se puede elegir un material de matriz compuesto que se descomponga parcial o completamente cuando se calienta o que de otro modo cambie de volumen con un tratamiento térmico. De esta manera se logrará que la fracción de volumen de grafeno aumente por encima del límite de percolación simultáneamente con la conversión de óxido de grafeno a grafeno.

Como una realización adicional, se puede considerar un compuesto con grafeno por debajo del límite de percolación. Al calentar (parte de) el material compuesto se contrae o descompone, elevando localmente el contenido de grafeno por encima del límite de percolación.

El primer tipo de material 1120 impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad puede comprender especialmente grafito y/o grafeno, incluso más especialmente grafeno. El primer tipo de material 1120 impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad puede comprender además material huésped polimérico, con el grafito y/o grafeno incrustado en el mismo. El primer tipo de material 1120 impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad puede consistir en una realización esencialmente en grafito y/o grafeno. En realizaciones, el primer tipo de material 1120 impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad puede comprender además óxido de grafito y/u óxido de grafeno.

El segundo tipo de material 2120 impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico puede comprender, en una realización, especialmente óxido de grafito y/u óxido de grafeno, incluso más especialmente óxido de grafeno. Además, el segundo tipo de material 2120 impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico puede comprender además material huésped polimérico, con el óxido de grafito y/u óxido de grafeno incrustado en el mismo. En una realización específica, el segundo tipo de material 2120 impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico puede consistir esencialmente en óxido de grafito y/u óxido de grafeno.

Como alternativa o adicionalmente, el segundo tipo de material 2120 impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico puede comprender en una realización, por lo tanto, especialmente material huésped polimérico, con grafito y/o grafeno incrustado en el mismo, pero por debajo del límite de percolación.

Por lo tanto, en las realizaciones, el primer tipo de material 1120 impreso y el segundo tipo de material 2120 impreso pueden ser sustancialmente idénticos, comprendiendo ambos material polimérico con grafeno y/o grafito incrustado en el mismo, pero el primero tiene estas especies conductoras de la electricidad por encima del límite de percolación y con este último tener estas especies conductoras de electricidad por debajo del límite de percolación. En realizaciones adicionales, tanto el primer tipo de material 1120 impreso como el segundo tipo de material 2120 impreso pueden comprender el mismo material polimérico (huésped).

El término "sustancialmente" en el presente documento, tal como en "consiste sustancialmente", será entendido por el experto en la materia. El término "sustancialmente" también puede incluir realizaciones con "enteramente", "completamente", "todo", etc. Por lo tanto, en las realizaciones, el adjetivo también puede eliminarse sustancialmente. Cuando corresponda, el término "sustancialmente" también puede referirse al 90% o más, como el 5 95% o más, especialmente el 99% o más, incluso más especialmente el 99.5% o más, incluido el 100%. El término "comprende" incluye también realizaciones en las que el término "comprende" significa "consiste en". El término "y/o" se refiere especialmente a uno o más de los elementos mencionados antes y después de "y/o". Por ejemplo, una expresión "elemento 1 y/o elemento 2" y expresiones similares pueden referirse a uno o más de los elementos 1 y 2. El término "que comprende" puede en una realización referirse a "que consiste en" pero puede en otra realización 10 también referirse a "que contiene al menos las especies definidas y opcionalmente una o más especies".

Además, los términos primero, segundo, tercero y similares en la descripción y en las reivindicaciones, se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Debe entenderse que los términos así utilizados son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en el presente documento pueden funcionar en otras secuencias distintas a las descritas o 15 ilustradas en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para imprimir un objeto (100) impreso en 3D que comprende un primer tipo de material (1120) impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad y un segundo tipo de material (2120) impreso que tiene propiedades de aislamiento eléctrico, en donde el método comprende:
5
- proporcionar material (110) imprimible, en donde el material (110) imprimible tiene propiedades de aislamiento eléctrico y en donde el material (110) imprimible es convertible por calor en un material (1110,1120) que tiene propiedades eléctricamente conductoras;
10
- imprimir con una impresora (500) 3D dicho material (110) imprimible para generar material (120) impreso; y
- generar el primer tipo de material (1120) impreso sometiendo a calor parte del material (120) impreso después de la deposición.
15
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer tipo de material (1120) impreso tiene una conductividad eléctrica de al menos 0.01 S/cm, y en donde el segundo tipo de material (2120) impreso tiene una conductividad eléctrica de $1 \cdot 10^{-5}$ S/cm como máximo.
20
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la impresora (500) 3D comprende una unidad (1140) láser configurada para irradiar parte del material (120) impreso, que no es eléctricamente conductor, con radiación (1121) láser para proporcionar dicho primer tipo de material (1120) impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad.
25
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el material (110) imprimible comprende un material (111) huésped, que comprende un material polimérico, y uno o más de grafito y grafeno, en donde el método comprende imprimir dicho material (110) imprimible y eliminar al menos parte del material huésped del material (120) impreso irradiando dicho material (120) impreso, para proporcionar dicho primer tipo de material (1120) impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad.
30
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el material (110) imprimible comprende una o más de escamas de grafito y escamas de grafeno.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el material (110) imprimible comprende un material (111) huésped, que comprende un material polimérico, y uno o más de óxido de grafito y óxido de grafeno, en donde el método comprende imprimir dicho material (110) imprimible y reducir al menos parte del uno o más del óxido de grafito y el óxido de grafeno irradiando dicho material (120) impreso para proporcionar dicho primer tipo de material (1120) impreso que tiene propiedades conductoras de la electricidad.
35
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el material (110) imprimible comprende un polímero que comprende una o más de escamas de óxido de grafito y escamas de óxido de grafeno.
40

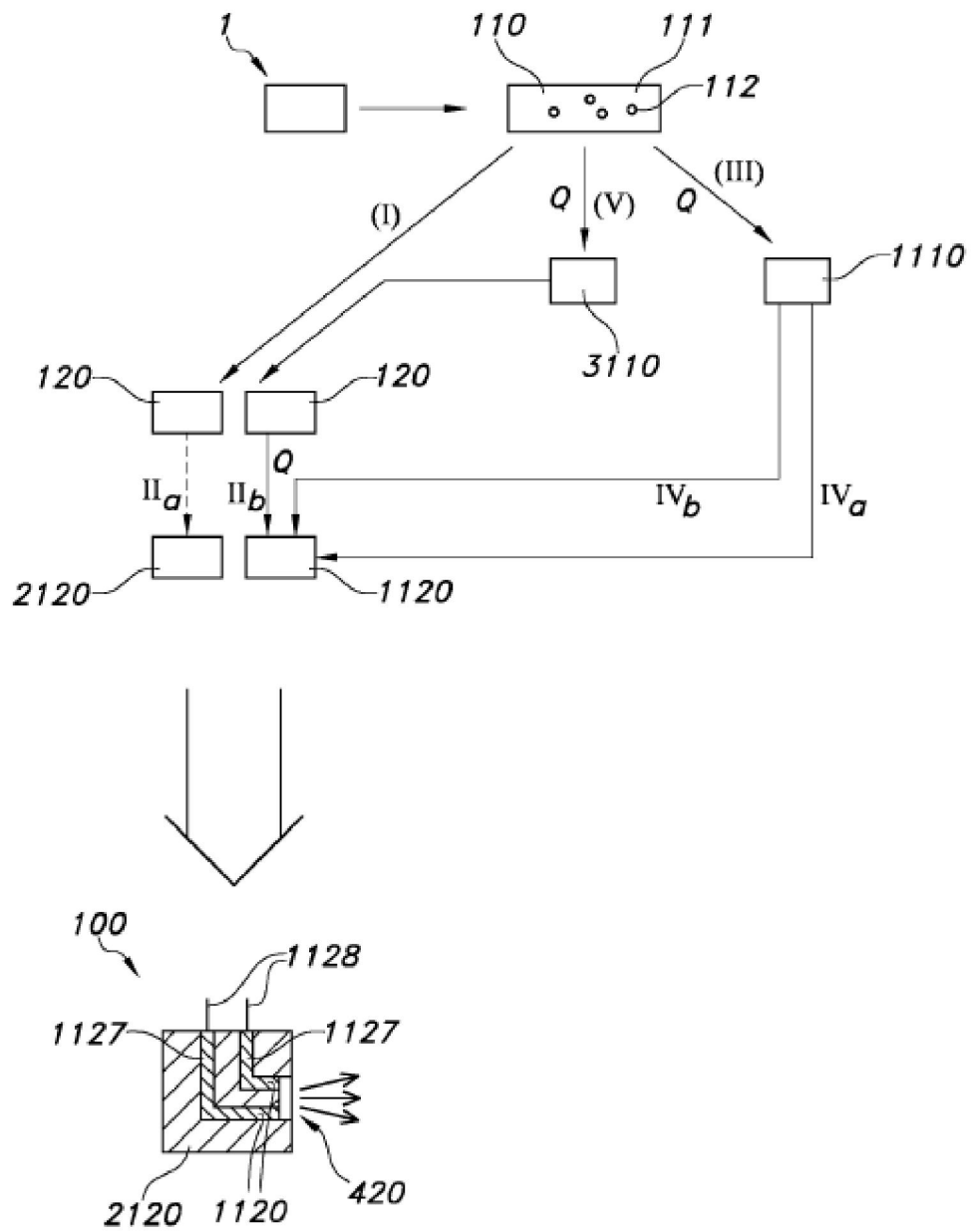


FIG. 1A

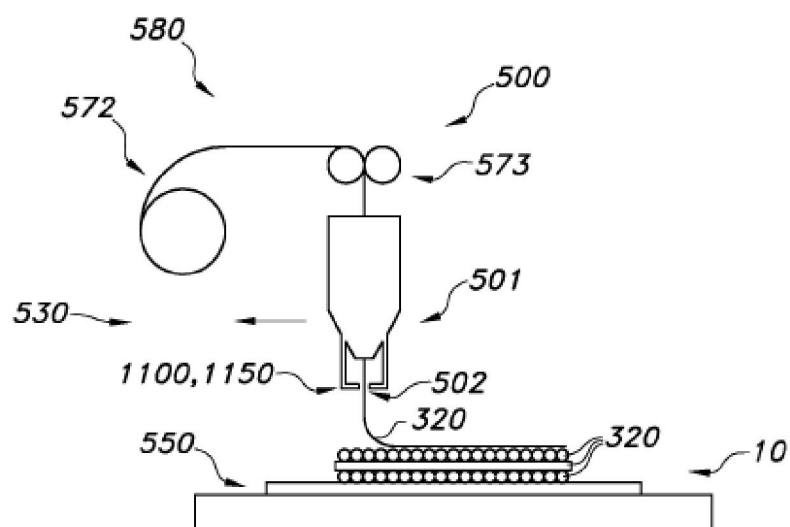


FIG. 1B

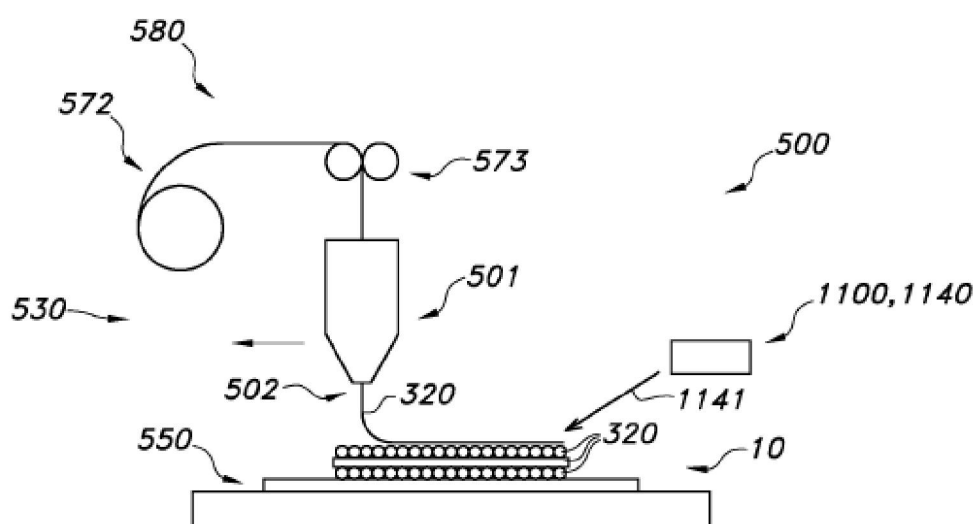


FIG. 1C

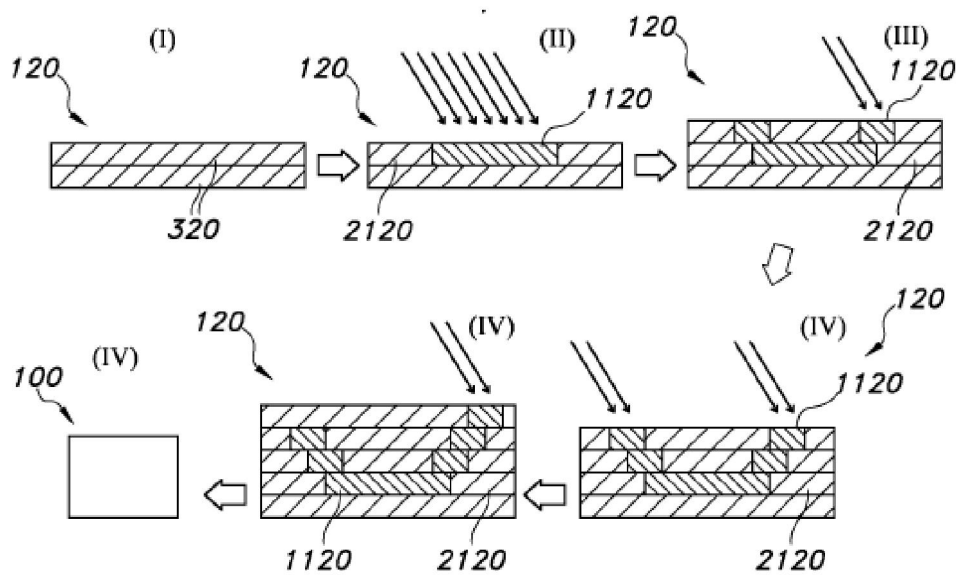


FIG. 2

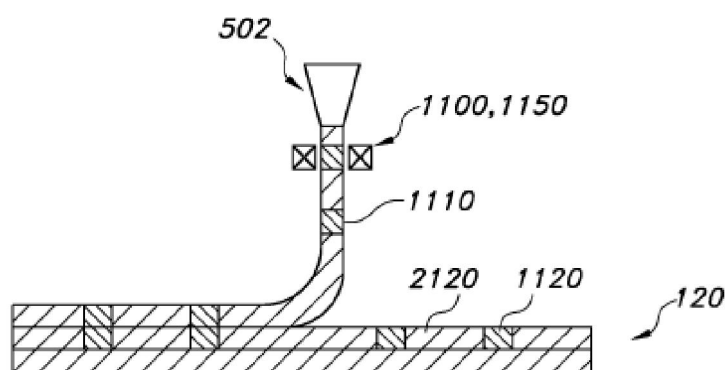


FIG. 3