

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 932 670**

21 Número de solicitud: 202130675

51 Int. Cl.:

B29C 64/165 (2007.01)
B33Y 70/00 (2010.01)
B33Y 70/10 (2010.01)
C08L 97/02 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)
C08L 5/14 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

15.07.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.01.2023

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
Avenida Carlos III, número 9
11003 Cádiz (Cádiz) ES

72 Inventor/es:

ROMERO OCAÑA, Ismael y
MOLINA RUBIO, Sergio Ignacio

54 Título: **MATERIAL COMPUESTO FOTOCURABLE DE PAJA TRITURADA PROCEDENTE DEL CULTIVO DE CEREALES PARA SU USO EN ESTEREOLITOGRAFIA Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN**

57 Resumen:

Material compuesto fotocurable de paja triturada procedente del cultivo de cereales para su uso en estereolitografía y procedimiento de obtención.

La invención se refiere a un nuevo material para uso en estereolitografía que consiste en una mezcla formada por una cantidad $\leq 15\%$ en peso de paja de arroz, paja de trigo o mezcla de ambas, a una resina fotocurable que actúa de matriz.

Uno de los principales aspectos de la invención es que la resina fotocurable no pierde su calidad de ser fotocurada al ser aditivada con la paja de arroz y/o paja de trigo, lo que aporta un uso alternativo a este bioresiduo.

La invención también se refiere a un procedimiento para la impresión 3D de objetos que comprende la trituración de la paja de cereal, su cribado por tamaños, la mezcla en diferentes porcentajes con la matriz polimérica fotocurable y su procesamiento mediante la técnica de estereolitografía.

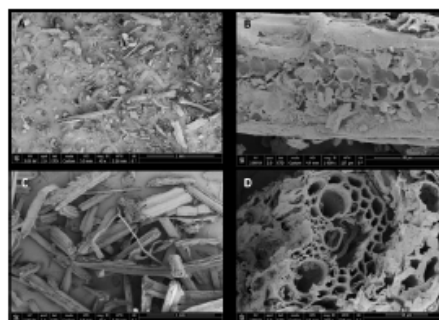


Figura 1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL COMPUESTO FOTOCURABLE DE PAJA TRITURADA
PROCEDENTE DEL CULTIVO DE CEREALES PARA SU USO EN
ESTEREOLITOGRAFIA Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La invención pertenece al campo de la tecnología de fabricación aditiva (B33Y) y en
concreto al sector de materiales especialmente diseñados para fabricación aditiva
(B33Y 50/00). Se refiere al empleo de triturado procedente de la molienda de paja de
arroz y/o trigo, de diferentes granulometrías y en diferentes porcentajes en peso
respecto a una matriz polimérica con el objeto de aditivar una resina fotocurable y
emplearla en las técnicas de impresión 3D por fotopolimerización en tanque o
estereolitografía; en concreto por la técnica de estereolitografía o SLA.

20 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La agricultura intensiva actual supone un problema medioambiental añadido a los ya
de por si existentes, debido a la gran cantidad de bioresiduos que genera y para los
cuales no existe en general una salida ventajosa ni para los agricultores ni para el
mercado. Este hecho es particularmente preocupante para los cultivos de arroz y trigo
en mayor medida. Es precisamente el cultivo de estos dos últimos cereales los que
más bioresiduos generan, ocupando el cultivo de arroz el primer lugar a nivel mundial
seguido por la agricultura del trigo. Debido al coste que supone la retirada de toneladas
de paja procedentes del cultivo de cereales y la falta de alternativas para un
aprovechamiento beneficioso de esa biomasa, actualmente se opta por su quema
indiscriminada en las propias tierras de cultivos. Ello genera gran cantidad de dióxido
de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de
azufre (SO_x), compuestos orgánicos volátiles (VOCs) e hidrocarburos aromáticos
policíclicos (PAHs)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, produciendo a su vez una alta concentración de gases
contaminantes y partículas en suspensión durante la quema, que llega a perjudicar a
los núcleos de población cercanos a las tierras de cultivos. Estas prácticas de quema
e incluso de enterrar la paja para su eliminación (con la consecuente generación de
metano, CH₄, gas de efecto invernadero)⁽¹⁾ no son admisibles en un contexto de
calentamiento global y donde la crisis de la contaminación ambiental es un tema central
de las políticas de los gobiernos a nivel mundial. Numerosos estudios^(2,4-6) alertan de

lo perjudicial de estos procesos de quema, de ahí la necesidad de buscar soluciones alternativas y respetuosas con el medioambiente para la paja procedente del cultivo de cereales. Químicamente la paja de arroz está formada por ⁽³⁾ carbón, hidrogeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Ello corresponde a compuestos como la celulosa (38%), hemicelulosa (25%) y lignina (12%). En el análisis de la ceniza de la paja de arroz (PA) se encuentran óxidos metálicos tales como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O₃ SO₃ y P₂O₅. La paja de trigo (PT), al igual que la paja de arroz, contiene carbohidratos como la celulosa, hemicelulosa y lignina. La ceniza muestra contenido en silicatos y sílice, además de calcio y fosforo, principalmente ⁽⁷⁾.

Cualquier alternativa para el aprovechamiento de la paja de arroz y trigo debe ser viable desde un punto de vista económico para los agricultores y a su vez proporcionar una alternativa respetuosa con el medioambiente que sustituya las prácticas de quema o enterramiento anteriormente mencionadas. Es precisamente en este contexto de búsqueda de soluciones más económicas y respetuosas con el medioambiente donde ha surgido recientemente una 4ª Revolución Industrial o Industria 4.0, con tecnologías disruptivas que están llamadas a cambiar la concepción tradicional que se tiene de la industria actual. Tecnologías como la inteligencia artificial, big data, blockchain, nanotecnología o fabricación aditiva (FA) suponen ya el inicio de una nueva economía digital, propia de la sociedad del S. XXI. Justamente esta última tecnología citada, la FA la que sirve de puente entre lo tradicional y lo digital. Uno de los factores clave de esta tecnología es que permite una producción más sostenible y ecológica, pues permite fabricar bajo demanda eliminando la producción de excedentes. Con la FA nace un nuevo ecosistema de manufacturación en el que es preciso buscar sinergias entre diversas áreas del conocimiento desde la ciencia básica experimental hasta ingeniería de diseño. Son diversas las técnicas que existen dentro de la FA, y se pueden clasificar atendiendo al tipo de material y como este es suministrado a la máquina de impresión 3D. Algunas de las formas de fabricación aditiva utilizadas son la fabricación de filamentos fundidos (FFF) para un material termoplástico en forma de filamento o fabricación por granza fundida (FGF), si la alimentación del material es en forma de granza, mediante tecnologías de polvo de impresión 3D para material en forma de polvo (SLS, SLM) y estereolitografía (SLA, DLP), que utiliza materiales en forma de resina líquida fotopolimerizables. Dentro de estas técnicas existe una variedad de métodos de producción, con diferencias en sus matices técnicos, pero todos pertenecen al campo de la impresión 3D.

La presente invención hace uso de la tecnología de impresión por SLA por medio de la cual es posible producir una resina fotocurable aditivada con paja de trigo y/o arroz. Esta tecnología fue desarrollada en la década de 1980 por 3D Systems (Valencia, CA, USA). En términos generales consiste en un tanque donde una resina fotocurable es depositada y por la acción de un láser ultravioleta con una determinada longitud de onda (comúnmente de 405 nm) produce una reacción de fotopolimerización, fabricando capa a capa la pieza a conveniencia que previamente ha sido diseñada por un programa de diseño asistido por ordenador o CAD. La impresión por SLA es una técnica muy versátil que en los últimos años ha destacado en campos como la medicina, en producción de tejidos o bioimpresión, sectores de la aeronáutica, naval o automotriz. Es por ello que la búsqueda de nuevos materiales con propiedades mecánicas que sean aplicables a estos sectores de la tecnología ha impulsado la búsqueda y experimentación de nuevas y variadas composiciones de resinas susceptibles de ser usadas en fotopolimerización por SLA.

La invención a la que se refiere la presente patente hace referencia al uso de la paja de arroz y/o trigo procedente de la agricultura como aditivo a una resina fotocurable y que es susceptible de ser usada para la fabricación de piezas mediante la tecnología SLA.

Esta reportado el uso de estos compuestos en la elaboración de materiales compuestos de base polimérica para fabricación aditiva, pero en técnicas de modelado por deposición fundida (FDM) o fabricación de filamento fundido (FFF). Pero actualmente, previo a la presente invención, no se ha comunicado el uso de bioresiduos o biomasa procedente de la agricultura de cereales como aditivo en resinas fotocurables para estereolitografía o SLA. El carácter no translúcido de la paja puede hacer pensar en una primera aproximación que la invención propuesta pudiera resultar fallida, debido a que la resina compuesta pueda dejar de ser fotocurable. En la presente invención se ha conseguido incorporar esta biomasa a resinas fotocurables demostrando la viabilidad de la invención para un uso alternativo y ecológico de la paja de arroz y trigo.

Existen antecedentes previos a la publicación de la presente invención que usan una base polimérica de ABS, PP, PVC, PLA y en general todo tipo de termoplásticos junto con fibras de origen natural, tanto el tallo como la cáscara del cereal, entre ellas la paja de arroz, mayoritariamente, y trigo en menor medida, pero en ninguno de ellos se usa en la técnica de SLA o estereolitografía. Entre los precedentes a la presente invención destacamos el trabajo de *Mohammed Ali Osman et. al. (2018)*⁽⁸⁾ donde emplean la paja

de arroz como aditivo a una matriz de ABS para producir filamentos para FFF, obteniendo unos resultados aceptables de procesabilidad y propiedades mecánicas. Así mismo destaca en este sentido el trabajo de *Wangwang Yu et al. (2020)*⁽⁹⁾ que emplean la paja de arroz y una matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA) para crear filamentos de base biodegradable para impresión 3D haciendo uso de la técnica FFF. En trabajos experimentales en la elaboración de materiales compuestos con biomasa procedente del arroz y trigo como aditivo, no destinados a impresión 3D, citamos el trabajo de Rajendran Muthuraj et al. (2019)⁽¹⁰⁾, que emplea esta vez la cáscara de trigo y arroz que envuelve al cereal como aditivo para la elaboración de materiales aislantes térmicos de base polimérica con PLA, y el trabajo de Marie-Alix Berthet et al. (2016)⁽¹¹⁾, en el que se usa poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) y paja de trigo para elaborar materiales compuestos de base biodegradable. Previo a este trabajo, F. *Marti-Ferrer et al. (2006)*⁽¹²⁾ ya divulgó la posibilidad del uso de la cáscara de arroz en la elaboración de aditivos en polipropileno. Trabajos previos a los anteriormente citados han sido reportados destacando el presentado por *Calistor Nyambo et al. (2011)*⁽¹³⁾ donde fabrican un material compuesto de base biodegradable de PLA/paja de trigo destinado a inyección, con la característica de usar anhídrido maleico para mejorar la adhesión polímero-biomasa, aditivo de uso generalizado en la elaboración de materiales compuestos donde la biomasa está presente. A. *Grozdanov et al. (2006)*⁽¹⁴⁾ experimentó el uso alternativo de la paja de arroz como aditivo de refuerzo en polipropileno (PP). S. Kamel (2004)⁽¹⁵⁾, igualmente, emplea la paja de arroz para la elaboración de composites de policloruro de vinilo (PVC).

La literatura de patentes no muestra la existencia de documentos reportados relacionados con la presente invención. Se citan a continuación algunas patentes relacionadas que muestran el estado actual de la técnica, pero en ningún caso se habla del uso de paja de arroz y/o trigo en cualquiera de sus formas como componente de una resina fotocurable destinada para estereolitografía.

Relación de documentos citados:

Patentes

-CN104312119A divulga la elaboración de pellets para fabricación aditiva mediante técnicas de FFF/FDM en el que emplea PLA como base polimérica y polvo de paja de arroz y/o trigo.

-CN 104312119 hace referencia a la elaboración de un material compuesto para impresión 3D basado en PLA y paja de arroz para técnicas de FDM/FFF.

- CN106589998A presenta una invención que pertenece al campo técnico de la preparación de materiales de impresión 3D y da a conocer un material de impresión 3D de paja de arroz de alta resistencia a la flexión, de base PLA para FDM/FFF.

- KR20180078429A describe un método para la obtención de un filamento para impresión 3D basado en PLA, policrapolactona (PCL) y subproductos de la agricultura, entre ellos la paja de arroz como aditivo.

Artículos

1. Abril D, Navarro EA, Abril AJ. La paja de arroz. Consecuencias de su manejo y alternativas de aprovechamiento. *Agronomía*. 2009;2):69–79.
2. Miura Y, Kanno T, Miura Y. Emissions of trace gases (co₂, co, ch₄, and n₂o) resulting from rice straw burning. *Soil Sci Plant Nutr*. 1997;43(4):849–54.
3. Gummert M, Hung N Van, Chivenge P, Douthwaite B. Sustainable Rice Straw Management. *Sustainable Rice Straw Management*. 2020.
4. Arai H, Hosen Y, Pham Hong VN, Thi NT, Huu CN, Inubushi K. Greenhouse gas emissions from rice straw burning and straw-mushroom cultivation in a triple rice cropping system in the Mekong Delta. *Soil Sci Plant Nutr*. 2015;61(4):719–35.
5. Romasanta RR, Sander BO, Gaihre YK, Alberto MC, Gummert M, Quilty J, et al. How does burning of rice straw affect CH₄ and N₂O emissions? A comparative experiment of different on-field straw management practices. *Agric Ecosyst Environ*. 2017;239:143–53.
6. Jenkins BM, Mehlschau JJ, Williams RB, Solomon C, Balmes J, Kleinman M, et al. Rice straw smoke generation system for controlled human inhalation exposures. *Aerosol Sci Technol*. 2003;37(5):437–54.
7. Saleem Khan T, Mubeen U. Wheat Straw: A Pragmatic Overview. *Curr Res J Biol Sci*. 2012;4(6):673–5.
8. Osman MA, Atia MRA. Investigation of ABS-rice straw composite feedstock filament for FDM. *Rapid Prototyp J*. 2018;24(6):1067–75.
9. Yu W, Dong L, Lei W, Shi J. Rice straw powder/polylactic acid biocomposites for three-dimensional printing. *Adv Compos Lett*. 2020;29(159):1–8.
10. Muthuraj R, Lacoste C, Lacroix P, Bergeret A. Sustainable thermal insulation

biocomposites from rice husk, wheat husk, wood fibers and textile waste fibers: Elaboration and performances evaluation. Ind Crops Prod. 2019;135(May):238–45.

11. Berthet MA, Mayer-Laigle C, Rouau X, Gontard N, Angellier-Coussy H. Sorting natural fibres: A way to better understand the role of fibre size polydispersity on the mechanical properties of biocomposites. Compos Part A Appl Sci Manuf. 2017;95:12–21.
12. Martí-Ferrer F, Vilaplana F, Ribes-Greus A, Benedito-Borrás A, Sanz-Box C. Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: Effect of different coupling agents. J Appl Polym Sci. 2006;99(4):1823–31.
13. Nyambo C, Mohanty AK, Misra M. Effect of maleated compatibilizer on performance of PLA/wheat straw-based green composites. Macromol Mater Eng. 2011;296(8):710–8.
14. A. GROZDANOVA*, A. BUZAROVSKAA, G. BOGOEVA-GACEVA, M. AVELLA, M.E. ERRICO. Rice straw as an alternative reinforcement in polypropylene composites. Agron Sustain Dev. 2006;26:251–5.
15. Kamel S. Preparation and properties of composites made from rice straw and poly(vinyl chloride) (PVC). Polym Adv Technol. 2004;15(10):612–6.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención da cuenta del uso alternativo de la paja de arroz y/o trigo como aditivo a una resina fotocurable susceptible de ser usado en FA mediante la técnica de estereolitografía y método de preparación de la misma.

En la composición del producto objeto de la presente invención la paja de arroz (PA) y/o trigo (PT) está presente en varios tamaños en el orden de los micrómetros y en varios porcentajes en peso respecto a la resina fotocurable que actúa como matriz del material compuesto. En términos generales se ha comprobado que incrementos en los porcentajes superiores al 15% p/p de PT y PA en la matriz suponen un deterioro en la procesabilidad del material final, así como un aumento en el tamaño de las fibras de PT y PA, siendo óptimo un tamaño inferior a las 150 µm. Por otro lado, el tamaño de la PA o PT empleado tienen un efecto directo tanto en la procesabilidad como en las

propiedades mecánicas, siendo por ello importante definir un rango óptimo de tamaño, llegando a un equilibrio procesabilidad-propiedades mecánicas.

El procedimiento para la formulación de la resina fotocurable aditivada con PA y PT tiene lugar en varias etapas. En primer lugar, la PA y PT se recibe directamente del campo de cultivo tras la cosecha de arroz y/o trigo sin ningún tipo de tratamiento y ya
5 secada. Esta es previamente limpiada eliminando cualquier resto de arena y o pequeñas piedras naturalmente presentes. Tras ello, se procede al triturado mecánico, con aspiración de la molienda y separación del mismo mediante el uso tamices de
10 diferentes granulometrías. Las fibras de PA y PT son separadas por tamaños y secadas en estufa para eliminar la posible humedad adsorbida durante el proceso de molienda. El tamizado de las fibras de PA y PT puede ser manual o con ayuda de una
15 tamizadora mecánica. El material obtenido como aditivo a partir de la biomasa, esto es las fibras de PA y PT, se ha caracterizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) figura 1 y figura 2 respectivamente. Tras ello, se procede a la mezcla de las
20 fibras naturales de arroz y/o trigo, bien de manera manual bien por medios mecánicos (agitador helicoidal), con una resina fotocurable, obteniendo un material compuesto fotocurable con un porcentaje variable de fibras de PA y/o PT. Para dar estabilidad al
25 compuesto, este es introducido en un baño de ultrasonidos en un periodo de 10-20 minutos, para extraer el aire introducido durante el proceso de mezcla. Posteriormente se introduce en un desecador de filtración a vacío que extrae el aire de la mezcla. La
30 etapa anterior puede suprimirse, si la mezcla obtenida se deja reposar al aire para que esta expulse lentamente el aire introducido durante la etapa de mezcla. El material compuesto es depositado en un tanque de fotopolimerización de una impresora 3D
35 SLA, procediendo a imprimir las correspondientes probetas para la caracterización mecánica del material compuesto logrado en la presente invención. La integración de las fibras de PA y PT y la resina fotocurable es completa, siendo las piezas impresas
40 caracterizadas por microscopía SEM (figura 3 y figura 4). El tamaño de fibra óptimo observado para la correcta procesabilidad del material compuesto mediante estereolitografía debe estar por debajo de las 250 μm , de lo contrario la procesabilidad resulta complicada, siendo por ello descartados tamaños mayores.

45 Parte de las probetas impresas son curadas en una cámara de radiación ultravioleta (UV), como es habitual en las técnicas de impresión por SLA. La finalidad de este postprocesado es modificar las propiedades mecánicas de las piezas curadas respecto
50

a las no curadas. Las propiedades mecánicas estudiadas se obtuvieron mediante los ensayos de tracción, uno de los métodos usuales para caracterizar el comportamiento de los composites. Midiendo la deformación experimentada por la probeta del material objeto de estudio respecto a una tensión aplicada en la dirección uniaxial se obtiene la

5 curva de esfuerzo-deformación del material en cuestión. Para cada ensayo, se fabricaron mediante estereolitografía por impresión 3D cinco probetas que contienen diferentes granulometrías de PA y PT, considerando el promedio para el cálculo, según

10 la norma UNE ISO 527-2:2012. Las propiedades mecánicas obtenidas a partir del ensayo de tracción son: el módulo elástico o módulo de Young (E) (figura 5), la deformación producida en el punto de rotura ϵ_r (%) (figura 6) y la deformación en el

15 punto de fluencia ϵ_y (%) (figura 7), el valor de la tensión en el punto de rotura σ_r (MPa) (figura 8) y el límite de fluencia σ_y (MPa) (figura 9). Así mismo se estudió la conductividad térmica (k) del nuevo material y se compara con la resina fotocurable sin aditivar, con objeto de estudiar el comportamiento como material aislante del

20 composite objeto de la presente invención (figura 10). La nomenclatura de las muestras es la que sigue: RC = resina curada, RCPA<XX = material compuesto de resina fotocurable y paja de arroz postcurado con radiación UV; donde <XX indica el

25 tamaño en micras (menor que) de la paja empleada como aditivo. RCPT ídem al anterior, pero siendo PT paja de trigo.

En lo referido al módulo de Young (E) se observa que se producen aumentos del

30 mismo respecto a la resina en los composites donde el tamaño de las fibras es inferior a 125 μm y 45 μm , que son precisamente los tamaños que mejor resultado dieron durante el proceso de impresión 3D. Ello da cuenta de que estos composites ofrecerán

35 mayor resistencia a deformaciones elásticas por fuerzas de tensión, superando al valor de la resina fotocurable.

Se observa una disminución para todas las formulaciones en la deformación

40 porcentual en el punto de rotura (ϵ_r (%)). Los resultados mostrados corresponden a muestras curadas, por lo que el resultado es el esperado. La misma tendencia sigue la deformación porcentual en la fluencia (ϵ_y (%)), siendo ligeramente superiores en las

45 formulaciones con tamaños de PA y PY menores. No existen diferencias significativas entre el uso de la PA y PT.

50

Respecto a la tensión en el punto de rotura σ_r (MPa), se produce una disminución respecto a la resina fotocurable sin aditivar. Este dato es importante desde el punto de vista del diseño cuando se utilizan materiales frágiles, poco dúctiles, como es el caso descrito para este tipo de materiales compuestos. El límite de fluencia σ_y (MPa), que indica el límite a partir del cual el material se deforma plásticamente, igualmente disminuye, siguiendo la tendencia anterior. La tendencia general observada es que estos valores aumentan conforme disminuye la granulometría empleada.

La conductividad térmica (k) disminuye en todos los casos, consiguiendo una reducción de la conductividad térmica del 75% respecto a la resina sin aditivar. Las cavidades interiores de la paja, sobretodo en el caso de la PA, observadas por microscopía SEM, pueden contribuir a esta reducción en el valor de k para estos composites, haciéndolos ideales en aplicaciones de aislamiento térmicos.

De las propiedades mecánicas analizadas se concluye que el material compuesto y la metodología para su obtención de la presente invención abre la vía para el prototipado y producción de piezas por tecnología de impresión 3D mediante estereolitografía. El material compuesto posee características que lo hacen idóneo para aplicaciones como protección térmica, acústica y decoración. Así mismo, el empleo en FA de un bioresiduo generado en gran cantidad como es la PA y PT que no tienen un aprovechamiento actual bien definido, no había sido reportado con anterioridad en resinas fotopolimerizables, con lo cual abre una nueva vía al uso de estos bioresiduos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Con el objeto de completar la presente invención se incluye como material integrante de dicha invención una serie de imágenes que complementan la descripción que se realiza de la mismas.

Figura 1. Imágenes SEM de la paja de arroz una vez procesada, a varios aumentos.

Figura 2. Imágenes SEM de la paja de trigo una vez procesada, a varios aumentos.

Figura 3. Imágenes SEM del material compuesto con paja de arroz, una vez impreso mediante estereolitografía.

Figura 4. Imágenes SEM del material compuesto con paja de trigo, una vez impreso mediante estereolitografía.

5 **Figura 5.** Gráfica del módulo de Young (E) para las formulaciones descritas durante la presente invención, para PA y PT.

10 **Figura 6.** Gráfica de la deformación en el punto de rotura ϵ_r (%) para las formulaciones descritas durante la presente invención, para PA y PT.

15 **Figura 7.** Gráfica de la deformación en la fluencia ϵ_y (%) para las formulaciones descritas durante la presente invención, para PA y PT.

20 **Figura 8.** Gráfica del valor de la tensión en el punto de rotura σ_r (MPa) para las formulaciones descritas durante la presente invención, para PA y PT.

25 **Figura 9.** Gráfica del límite de fluencia σ_y (MPa) para las formulaciones descritas durante la presente invención, para PA y PT.

30 **Figura 10.** Gráfica de la conductividad térmica (k) para las formulaciones descritas durante la presente invención, para PA y PT.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

35 La presente invención se basa en la formulación de un material compuesto susceptible de ser usados en técnicas de FA mediante estereolitografía. La originalidad de la invención subyace en el hecho de usar paja de arroz y paja de trigo, ambos
40 componentes considerados como una fuente de biomasa procedentes de la agricultura intensiva de cereales. El material compuesto al que se hace referencia consta de una resina fotocurable que actúa de matriz y en la cual se dispersa de manera homogénea
45 paja de arroz y/o trigo de diferentes granulometrías. Uno de los principales escollos a la hora de aditivar resinas fotosensibles radican en el hecho de que estas partículas que actúan como aditivo de la resina pudieran dispersar la radiación UV dificultando el
50 proceso de FA. En la presente invención, ese problema no está presente y la

procesabilidad del material es total, como demuestra la fabricación de las piezas tras el desarrollo del material compuesto.

5 Seguidamente se exponen brevemente y de manera concisa 3 ejemplos de realización, para ilustrar con más detalle la presente invención sin limitarse a ellos, de manera que un experto en el campo del desarrollo de materiales compuestos para impresión 3D pueda realizarlo comprendiendo lo esencial de la invención desarrollada.

10

EJEMPLO 1. Material compuesto fotocurable de paja de arroz. Las etapas del proceso son las que siguen:

15

1. Molienda de la paja de arroz (PA) seca, procedente del campo tras la cosecha del cereal. La molienda se realiza en un molino ultracentrífugo, adecuado para la molienda de materiales blandos y fibrosos. Tras una granulometría mezcla
20 final definida, el triturado es envasado.

25

2. El material triturado de PA es tamizado posteriormente en diferentes fracciones por tamaños, bien mediante un tamiz manual bien mediante una tamizadora mecánica con varios tamices dispuestos en posición vertical, con agitación tridimensional, cuyo tamaño en micras de la luz de malla se dispone de mayor a menor tamaño a conveniencia. El material es cribado de manera que se
30 obtienen fracciones de triturado distribuidos por tamaños tal como sigue:

Tamaños < 250 μm

35

Tamaños < 125 μm

Tamaños < 45 μm

40

3. Mezclado del triturado de paja de arroz con la resina fotocurable. La mezcla se realiza de forma manual, mezclando con una espátula de laboratorio los componentes de la mezcla en un vaso de precipitados hasta conseguir una mezcla homogénea. Se preparan 100 gramos de compuesto, donde el triturado de paja de arroz descrito en el punto anterior se añade en una proporción 5%
45 p/p respecto a la resina, pesados en balanza analítica. La resina empleada en este ejemplo es una resina comercial Form Clear v2, no limitándose a ella y pudiendo ser sintetizada u otra comercial, mezcla de un foto iniciador y de
50 monómeros y oligómeros acrílicos, suministrada por Formlabs. La mezcla

obtenida fue introducida en un baño de ultrasonidos y posteriormente en un desecador de filtración al vacío, a fin de expulsar el aire introducido en la mezcla durante el proceso de mezclado y que no afectara a la procesabilidad del material compuesto obtenido, dando estabilidad al material compuesto.

5

4. El material compuesto formulado es depositado en el tanque de una impresora 3D de estereolitografía y se procede a imprimir las diferentes probetas, que posteriormente son caracterizadas. Las probetas impresas son de dos tipos: especímenes de ensayo de tracción de tipo 1BA según norma UNE ISO 527-2:2012 y especímenes circulares de 2 mm de grosor y 5 cm de diámetro para los ensayos de conductividad térmica. Tras la impresión las piezas son lavadas manualmente con 2-propanol para eliminar los restos de material adheridos durante el proceso de fabricación aditiva y secadas al aire durante un mínimo de 24 h.

10

15

20

25

5. Las probetas impresas son sometidas a un postprocesado en una cámara de radiación UV, a una temperatura de 60°C y durante 1 hora. Este proceso de curado tiene la finalidad de modificar las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas respecto a las piezas no curadas.

30

6. El material es sometido a ensayos de tracción, siguiendo la norma UNE ISO 527-2:2012, y de conductividad térmica, siguiendo la norma ASTM E1530; así mismo se analiza por microscopía electrónica de barrido (SEM).

35

EJEMPLO 2. Material compuesto fotocurable de paja de trigo. Las etapas del proceso son las que siguen.

40

Se formula un nuevo material compuesto con paja de trigo como aditivo siguiendo los pasos 1 a 6 descritos en el ejemplo 1, con la única diferencia que la mezcla se realiza de forma mecánica en agitador helicoidal, en lugar de manual. El material compuesto está formado por:

45

a) 5 g (al 5% en p/p) de PT+ 95 gramos resina. Tamaño de PT sin cribar y sin triturar. No se imprimen bien las piezas.

50

- 5 b) 5g (al 5% en p/p) de PT+ 95 gramos resina. Tamaño de PT triturado inferior a 250 μm . Se imprime bien las piezas, observándose una mezcla heterogénea, zonas de resina fotocurable sin PT. Los valores medios de las propiedades mecánicas decaen considerablemente respecto a la resina fotocurable, no así la conductividad térmica.
- 10 c) 5g (al 5% en p/p) de PT+ 95 gramos resina. Tamaño de PT triturado inferior a 125 μm . Se imprime bien las piezas, observándose una buena definición de las piezas e integración homogénea de la PT en la matriz fotocurable.
- 15 d) 5g (al 5% en p/p) de PT+ 95 gramos resina. Tamaño de PT triturado inferior a 45 μm . Se imprime bien las piezas, observándose una buena definición de las piezas e integración homogénea del aditivo en la matriz fotocurable.
- 20 e) 15 g (al 15% en p/p) de PT y 85 gramos de resina. Tamaño de PT triturado inferior a 45 μm . Se imprime bien las piezas, observándose una buena definición de las piezas e integración homogénea del aditivo en la matriz fotocurable.
- 25

30 **EJEMPLO 3.** Material compuesto fotocurable con mezcla de paja de arroz y trigo. Con objeto de estudiar la posible sinergia entre los dos componentes, PA y PT, se formula un nuevo material compuesto, siguiendo los pasos descrito 1 a 6 del ejemplo 1.

- 35 a) 2.5 g (al 2.5% en p/p) de PT+ 2.5 g (al 2.5% en p/p) de PA + 95 gramos resina. Tamaño de PT y PA triturado inferior a 45 μm . Se imprime bien las piezas, observándose una buena definición de las piezas e integración homogénea de del aditivo en la matriz fotocurable.

40 En resumen, es posible imprimir por impresión 3D, usando la técnica de estereolitografía, materiales compuestos fotocurables empleando la PA y PT como aditivos, utilizando como matriz primitiva una resina fotocurable. Se detecta que

45 existen tamaños en micrómetros más adecuados que otros en términos de homogeneidad y definición de las piezas acabadas, así como en el equilibrio de cantidad de aditivo presente en la resina y propiedades mecánicas.

50

APLICACIÓN INDUSTRIAL

El procedimiento aquí descrito tiene aplicación industrial. Por un lado, es escalable a impresoras de gran formato, pudiendo llevarse a cabo así mismo en impresoras de fotopolimerización 3D de pequeño formato. Por otro lado, busca una alternativa no antes descrita al aprovechamiento de los residuos de biomasa procedente de la agricultura del cereal.

5

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto para uso en estereolitografía que comprende:
 - a) Una resina base fotocurable de aplicación en estereolitografía,
 - b) paja de trigo, paja de arroz o ambas a la vez,donde el porcentaje de la paja de arroz, paja de trigo o ambas a la vez respecto a la matriz de resina fotocurable es menor o igual al 15% (p/p).
2. Material para su uso en estereolitografía, según reivindicación 1, donde el porcentaje en peso paja de arroz y/o paja de trigo respecto a la matriz de resina fotocurable es del 5% (p/p) y el tamaño de granulometría de la paja de arroz y/o trigo triturada es variable, usándose tamaños preferentemente menores a 125 μm .
3. Procedimiento de obtención de un material para uso en estereolitografía, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por que presenta las siguientes etapas:
 - a) Triturado de la paja procedente del cultivo de cereales, específicamente de arroz y trigo.
 - b) Cribado del triturado anterior mediante tamiz manual o mecánico.
 - c) Mezcla manual o mecánica del triturado de la paja de arroz y/o trigo cribado con la resina fotocurable.
 - d) Eliminación del aire introducido en la mezcla introduciéndola en un baño de ultrasonidos y posteriormente en un desecador de filtración al vacío.
 - e) Dispersión del material obtenido en un tanque de polimerización y/o tanque de suministro, obteniéndose piezas impresas en 3D mediante la técnica de estereolitografía.
4. Procedimiento de obtención de un material para uso en estereolitografía, según reivindicación 3, caracterizado por que, opcionalmente, la etapa de eliminación del aire de la mezcla se realiza dejando reposar esta al aire, para que expulse lentamente el aire introducido durante la etapa de mezclado.

5. Procedimiento de obtención de un material para uso en estereolitografía, según reivindicación 3, caracterizado por que se añade una etapa opcional de curado con radiación UV que produce una modificación de las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas.
- 5
6. Procedimiento de obtención de un material para uso en estereolitografía, según reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que utilizando un porcentaje en peso de paja de trigo, paja de arroz o ambas a la vez del 5% (p/p) y un tamaño de granulometría $<45\text{ }\mu\text{m}$, se consigue un aumento del módulo de Young en el material curado respecto a la resina sin aditivar.
- 10

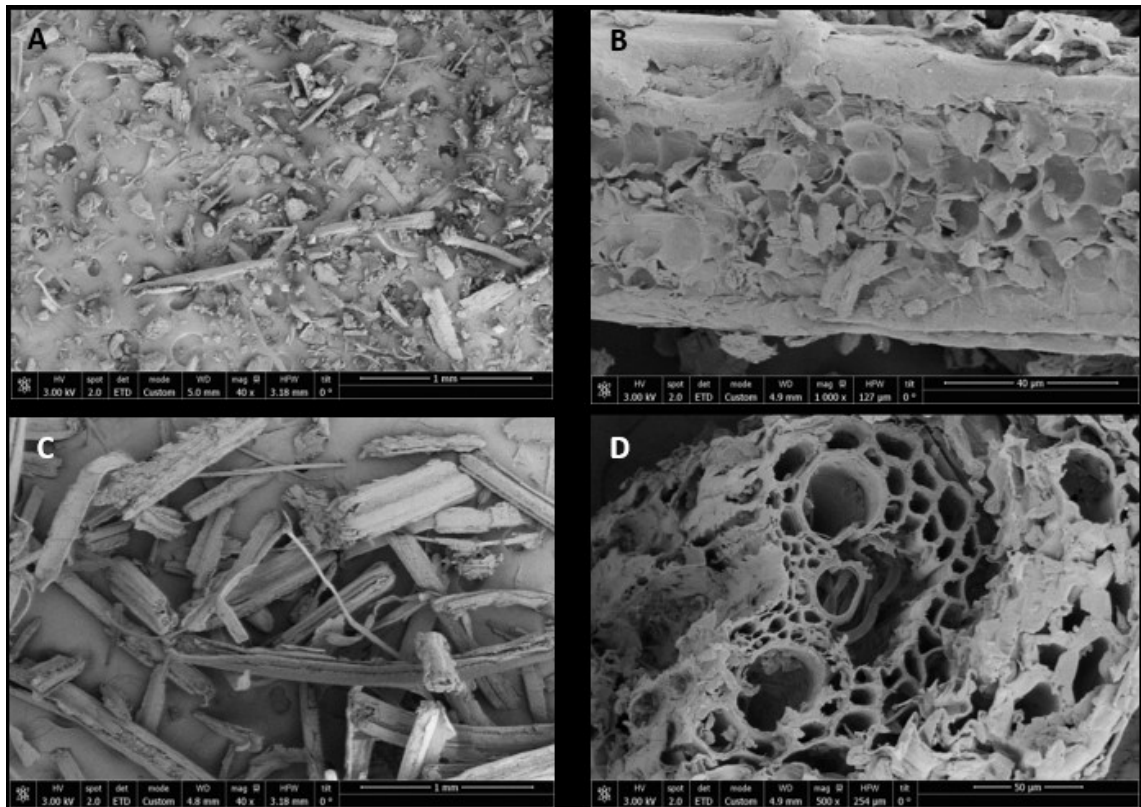


Figura 1

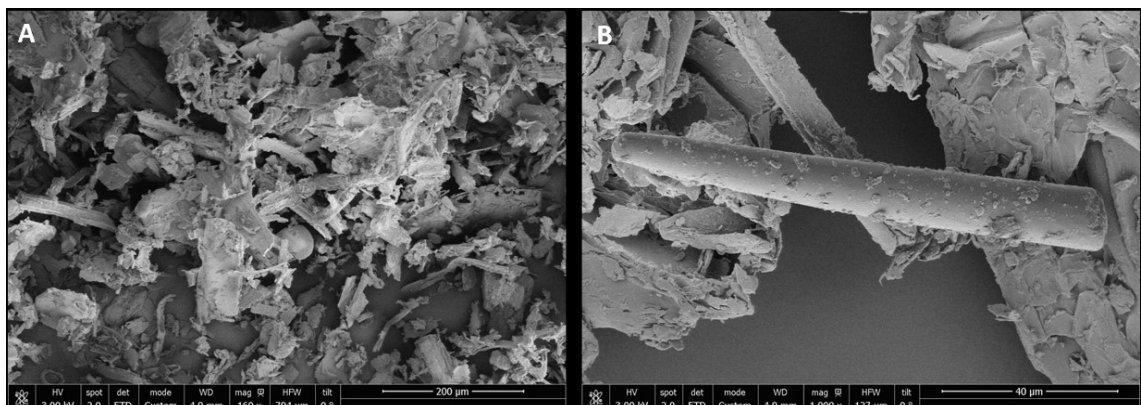


Figura 2

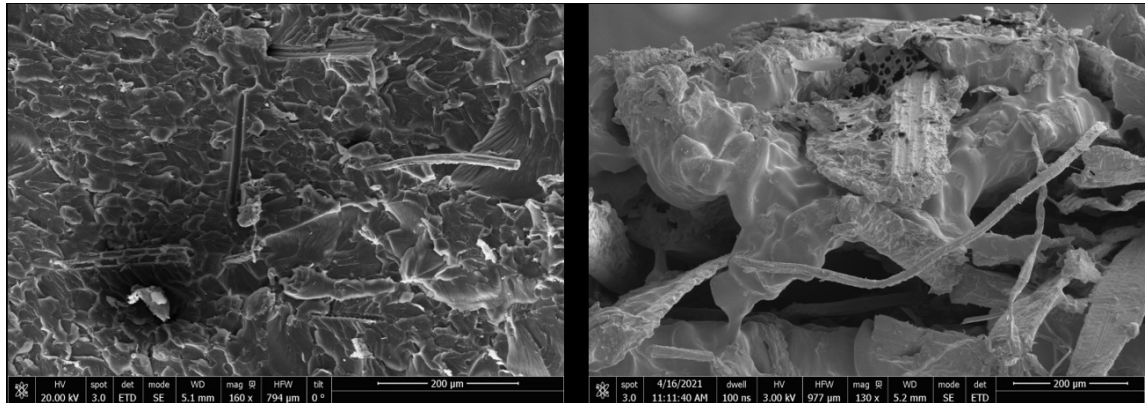


Figura 3

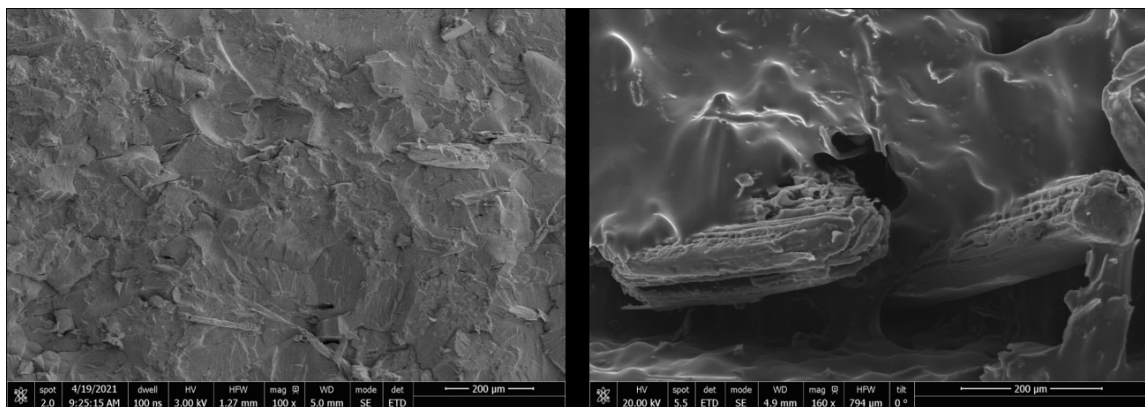


Figura 4

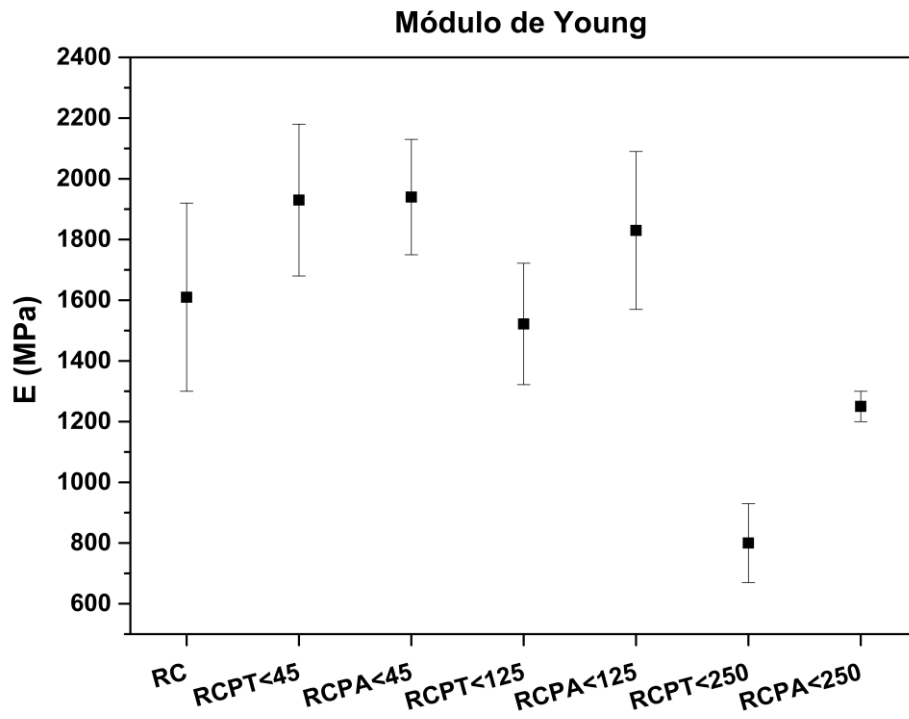


Figura 5

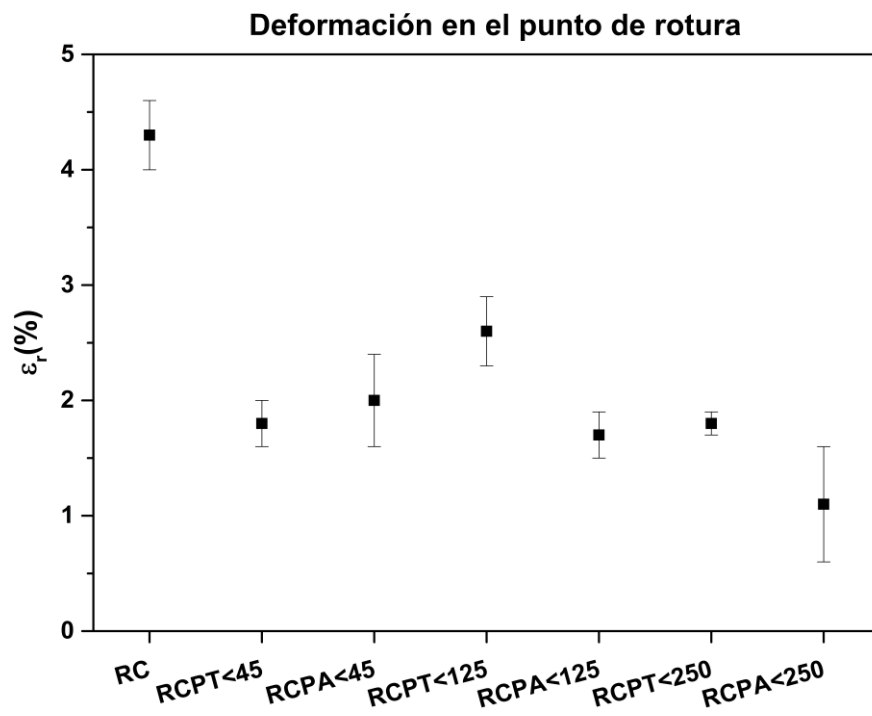


Figura 6

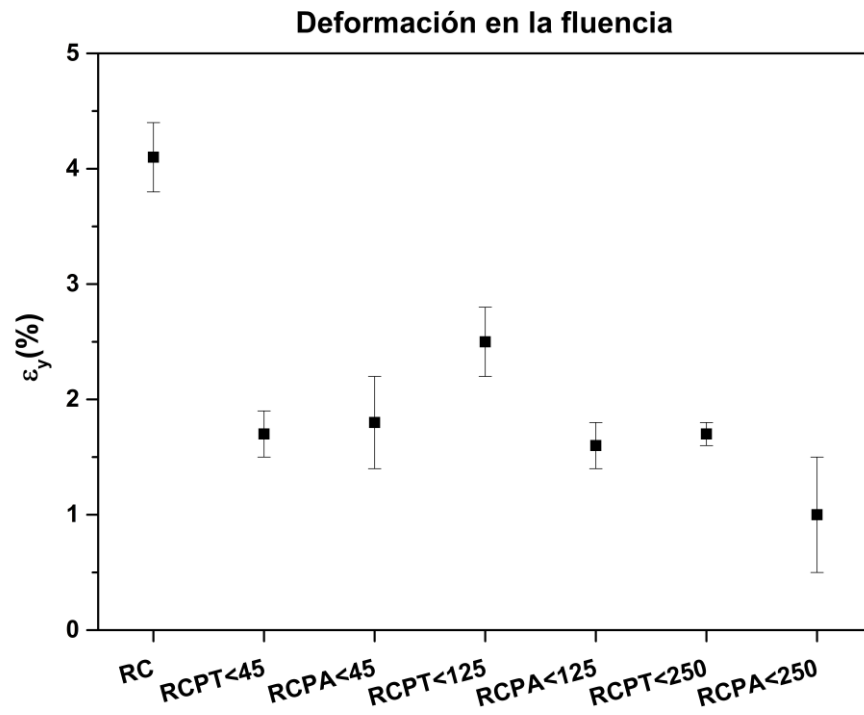


Figura 7

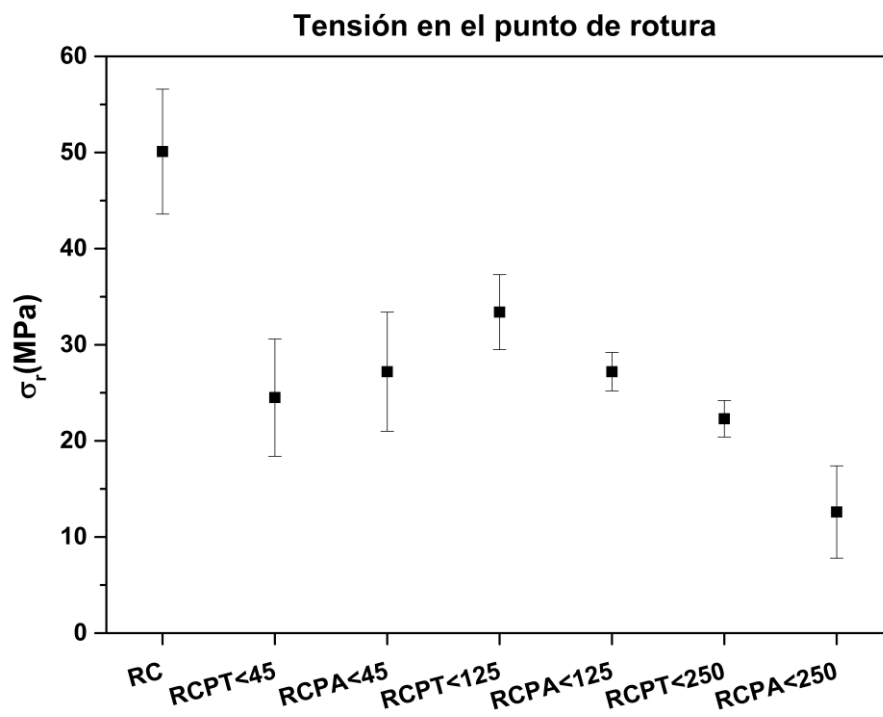


Figura 8

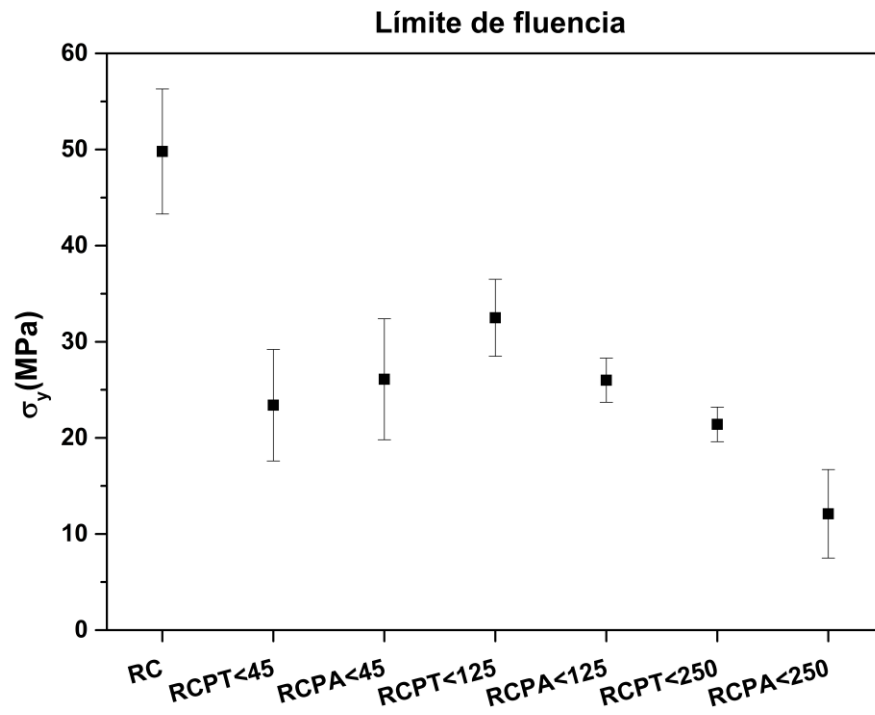


Figura 9

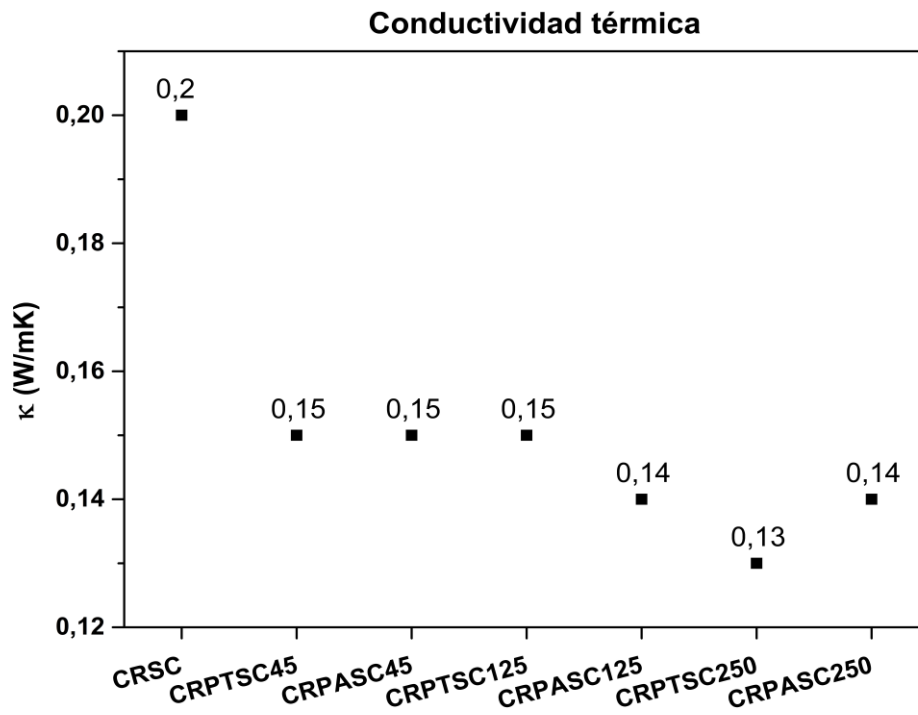


Figura 10



②① N.º solicitud: 202130675

②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.07.2021

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
A	CN 106146959 A (SUZHOU BC TECH CO LTD) 23/11/2016, resumen (en línea) (recuperado el 13.04.2022) recuperado de EPO EPODOC Database.	1-6
A	CHEN H [0000-0002-5771-5547] <i>et al.</i> Synthesis and formulation of PCL-Based Urethane acrylates for DLP 3D printers. Polymers 20200701 MDPI AG che 01/07/2020, Vol. 12, N° 7, Páginas 1 - 17, ISSN 2073-4360 (electronic), <DOI: doi:10.3390/polym12071500>. resumen; véase página 2, segundo párrafo.	1-6
A	VAMSI KRISHNA BALLA <i>et al.</i> Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: processing and prospects. Composites Part B, 29/05/2019, Vol. 174, N° 106956, Páginas 1-29 Recuperado de Internet <URL: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106956>. resumen, página 2, columna derecha primer, tercer y cuarto párrafo; Tabla 1, página 15, columna derecha, segundo párrafo.	1-6
A	CN 106589998 A (GUANGXI ZHUMENG SANTI TECH CO LTD) 26/04/2017, resumen (en línea) (recuperado el 13.04.2022) recuperado de EPO EPODOC Database.	1-6
A	CN 104312119 A (WUHU HAN BOT ELECTRONICS SCIENCE AND TECHNOLOGY CO LTD) 28/01/2015, resumen (en línea) (recuperado el 13.04.2022) recuperado de EPO EPODOC Database.	1-6
A	ANQI JI <i>et al.</i> 3D printing of biomass-derived composites: application and characterization approaches Royal Society of Chemistry, 08/06/2020, Vol. 10, Páginas 21698-21723, <DOI: 10.1039/d0ra03620j>. página 21698, columna derecha; página 21700, columna derecha, primer párrafo.	1-6

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
25.04.2022

Examinador
S. González Peñalba

Página
1/3



- ②① N.º solicitud: 202130675
②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.07.2021
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	LIANG YING <i>et al.</i> Recent advances in 3D printing of nanocellulose: structure, preparation, and application prospects. Royal Society of Chemistry, 28/12/2020, Vol. 3, Páginas 1167-1208, <DOI: DOI: 10.1039/d0na00408a>. página 1167; página 1168, columna derecha, segundo párrafo; página 1171, columna derecha, tercer párrafo; página 1174, columna izquierda, cuarto párrafo; Tabla 1; Figura 1, (a).	1-6
A	AD VAN WIJK, IRIS VAN WIJK. 3D Printing with Biomaterials Towards a Sustainable and Circular Economy. Delft University of Technology, 2015, Páginas 1-87, ISSN ISBN 978-1-61499-485-5 (print), ISBN 978-1-61499-486-2 (online), <DOI: 10.3233/978-1-61499-486-2-i>. páginas 16 y 55.	1-6

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
25.04.2022

Examinador
S. González Peñalba

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B29C64/165 (2017.01)

B33Y70/00 (2020.01)

B33Y70/10 (2020.01)

C08L97/02 (2006.01)

C08L1/02 (2006.01)

C08L5/14 (2006.01)

C08L33/00 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

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

B29C, B33Y, C08L

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

INVENES, EPODOC, WPI, EPODOC, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE, NPL, INTERNET.