

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 592**

21 Número de solicitud: 202230960

51 Int. Cl.:

B29C 64/10 (2007.01)

B29C 64/165 (2007.01)

B33Y 70/00 (2010.01)

B33Y 70/10 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

08.11.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.06.2024

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
Paseo Carlos III, nº 9
11003 Cádiz (Cádiz) ES

72 Inventor/es:

ROMERO OCAÑA, Ismael;
MOLINA RUBIO, Sergio Ignacio;
FERNÁNDEZ DELGADO, Natalia y
BENITO JAREÑO, Javier

54 Título: **MATERIAL COMPUESTO FORMULADO ESPECÍFICAMENTE PARA LA TÉCNICA DE FABRICACIÓN ADITIVA POR RESINA FOTOCURABLE Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN**

57 Resumen:

Material compuesto formulado específicamente para la técnica de fabricación aditiva por resina fotocurable y procedimiento de obtención.

La invención se refiere a un nuevo material compuesto destinado a la fabricación aditiva por resina fotocurable que consta de una resina aditivada con biocarbón obtenido de corcho. El material compuesto obtenido se caracteriza por tener unos valores de conductividad eléctrica y térmica superiores a la resina matriz para ciertos porcentajes de biocarbón, así como una notable mejora en las propiedades mecánicas a determinados porcentajes de biocarbón obtenido de corcho. El material compuesto de la presente invención tiene aplicación como material compuesto para técnicas de fabricación aditiva por fotopolimerización en tanque.

ES 2 973 592 A1

DESCRIPCIÓN

Material compuesto formulado específicamente para la técnica de fabricación aditiva por resina fotocurable 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 biocarbón obtenido de corcho microparticulado 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: estereolitografía (SLA) y procesamiento digital de luz (DLP).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La investigación en materiales compuestos es un área de la ciencia e ingeniería de los materiales muy activa. El desarrollo de nuevos materiales compuestos de naturaleza polimérica es una de las principales temáticas donde tienen lugar la mayor parte de las innovaciones de este importante campo tecnológico. El interés por la búsqueda de materiales compuestos que satisfagan las necesidades cada vez más exigentes de industrias altamente tecnológicas como la automotriz, naval, aeroespacial o médica ha propiciado la investigación en este sector. Estas industrias demandan materiales compuestos con propiedades diversas que abarcan, por ejemplo, la ligereza del material compuesto, la libertad de diseño, bactericidas, viricidas, buenas propiedades mecánicas y térmicas. Además de las propiedades mencionadas, es necesario añadir una componente de sostenibilidad. Actualmente no es válido emplear aditivos perjudiciales para el medioambiente o el empleo de técnicas de fabricación contaminantes en pos de lograr las exigentes demandadas por la industria de materiales compuestos. Para lograr desarrollar un material compuesto más sostenible con las rigurosas propiedades antes descritas se hace necesario un fuerte carácter innovador en el desarrollo de dichos materiales.

En este contexto son de gran importancia una serie de tecnologías disruptivas que han dado lugar a una nueva revolución industrial, conocida como Industria 4.0. De entre dichas tecnologías destaca especialmente la fabricación aditiva (FA) o conocida coloquialmente como impresión 3D. Este tipo de tecnología de fabricación supone un

5 salto cualitativo respecto a técnicas de manufacturación más tradicionales, como pueden ser la inyección por moldeo. Es una técnica que consume menos recursos tanto energéticos como de materias primas, pues se fabrica bajo demanda sin acumulación de stock. Además, permite libertad total en el diseño, pues a partir de un modelo completamente digital, este se fabrica capa a capa en el equipo de FA,

10 permitiendo geometrías complejas que serían muy difíciles y costosas de reproducir en técnicas como la inyección por moldeo. A estas ventajas se añade que es posible procesar diversos materiales mediante FA, como metales, polímeros o resinas líquidas. Precisamente gracias al rápido crecimiento que ha experimentado la FA, se ha favorecido la innovación en el campo de materiales compuestos poliméricos

15 destinados a FA. Dentro de las diversas tecnologías que forman parte de la familia de las técnicas de FA, la presente innovación se basa en el desarrollo de un material compuesto para FA de resina fotocurable en tanque. Esta técnica patentada por C.W. Hull en 1986, y que desde entonces se ha ido mejorando tecnológicamente, consiste en una polimerización en tanque en el que se deposita una resina líquida fotocurable

20 y gracias a la acción de una radiación ultravioleta (UV) de longitud de onda determinada, se produce una reacción de polimerización, materializando capa a capa al archivo digital objeto de fabricación.

Entre la multitud de materiales compuestos de base polimérica destacan

25 especialmente aquellos que tienen como aditivo carbón en diferentes formas. Este se añade en forma de fibra, grafito, grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono o en forma de carbón activo entre otras formas alotrópicas de este elemento. Algunas propiedades que se consiguen mejorar al añadir el carbón en sus diferentes formas alotrópicas, cristalinas o amorfas, a una matriz polimérica son propiedades mecánicas, térmicas y

30 eléctricas. Las formas de obtención del aditivo de carbón en sus diferentes tipos son diversas y en muchas ocasiones poco respetuosas con el medioambiente. La búsqueda de fuentes más sostenible de aditivos de carbón ha propiciado el desarrollo de la obtención de carbón de biomasa de desecho, conocido como biocarbón. La biomasa es la materia orgánica de origen vegetal que incluye desechos y residuos de

35 origen biológico procedentes de actividades agrarias o forestales, también conocidos

como agroresiduos. Mediante la pirólisis de esos agroresiduos se obtiene el denominado biocarbón. Actualmente hay un gran interés en la comunidad científica sobre el uso del biocarbón debido a sus bondades en una extensa gama de aplicaciones. El uso más habitual para el biocarbón es usarlo en suelos como sustrato para ayudar a retener el agua y los nutrientes. Por otro lado, se investiga su uso para la fabricación de electrodos o como refuerzo de cementos, a la vez que aligeran peso en las construcciones. Además de estas interesantes aplicaciones, el biocarbón está considerado como un sumidero de CO₂, pues puede actuar como almacén de gases invernaderos cuando está en el suelo, reduciendo así la cantidad de CO₂ de la atmósfera. Así mismo, en los últimos años el biocarbón se ha usado como aditivo para matrices poliméricas, mejorando propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas entre otras. Este efecto de mejora de dichas propiedades se debe a que el biocarbón posee una estructura tridimensional ordenada, con zonas cristalinas y amorfas. Esta estructura de panel de abeja es la responsable de la mejora de las propiedades físico-químicas en los polímeros aditivados. Si bien en la literatura científica al respecto solo se menciona el uso del biocarbón como aditivo para materiales compuestos obtenidos de agroresiduos como bambú, madera de pino, cáscaras de frutos secos, palmera de dátiles, palmera aceite de palma, cáscara de arroz, almidón de maíz, hueso de aceituna, hueso albaricoque entre otros, no hay mención alguna al uso de biocarbón obtenido exclusivamente de corcho para su uso como aditivo de refuerzo en materiales compuestos, aunque sí para otras aplicaciones. Por otro lado, las técnicas a las que se hace mención nombran la inyección por moldeo, *melt compoundig*, extrusión, *solvent casting*, compresión por moldeo, por curado de resinas epoxi por acción de calor en un horno¹ y en algún caso la fabricación aditiva por filamento fundido (FFF). La presente invención hace referencia al uso de la técnica de SLA y DLP. La SLA es una técnica de FA que cura una resina por acción de un láser de radiación UV y la DLP usa una pantalla para emitir una proyección digital curando todos los puntos al mismo tiempo. En ninguna de las técnicas se aporta calor, además de fabricar capa a capa un modelo digital, sin usos de moldes, por lo cual se diferencia en su totalidad con el curado de resinas por calor.

Así mismo tanto la literatura científica como de patentes muestra que no existen documentos relevantes relacionados con la presente invención. Se citan algunos documentos que muestran el estado actual de la técnica:

-El documento ES 2 536 664 A1 describe el uso de residuos procedentes de la industria corchera como el granulado de corcho para obtener una capa de carbón activa de estructura amorfa y crear un material que flota en el agua y comprende un núcleo de corcho con dicha capa de carbón activa. Este trabajo no contempla su uso como refuerzo en materiales compuestos ni en fabricación aditiva.

-En el artículo de Pullar R.C. et. al.² se comunica la pirólisis de corcho para fabricar plantillas bio-miméticas o bio-fórmicas que sirven de soporte para el crecimiento de cerámicas de óxido de cerio (CeO_2) a las que llama eco-cerámicas. No habla sobre el uso del corcho sometido a pirólisis como refuerzo de materiales compuestos ni de FA, campo fundamental de la presente invención.

-El artículo de Oliveira F. et al.³ menciona el uso de corcho para obtener mediante pirólisis plantillas para crecer eco-cerámicas y usarlas en reacciones catalíticas.

-En el artículo de Novais R.M. et al.⁴ se comunica el uso por primera vez de biocarbón obtenido de corcho para crear materiales compuestos con propiedades de apantallamiento electrónico. No contempla su posible uso como aditivo en FA ni específicamente en SLA o DLP, campo principal de la presente invención.

-El artículo de Oliveira F. et al.⁵ trata sobre el uso de eco-cerámicas producidas a partir de plantillas de corcho calcinado para la producción de hidrógeno mediante la reacción de *water-splitting*.

-El artículo de Haeussler A. et al.⁶ comunica el uso de las eco-cerámicas obtenidas de corcho calcinado para la producción de hidrógeno mediante energía solar y captura de CO_2 .

-El artículo de Quarta A. et. al.⁷ presenta el uso por primera vez de biocarbón obtenido de la pirólisis de corcho para crear materiales bio-mórficos de óxido de cinc (ZnO) y su uso en remediación ambiental.

-En el artículo de Wang Q.H. et al.⁸ se comunica el uso del biocarbón obtenido a partir de la pirólisis de corcho como material adsorbente de metales pesados.

-El artículo de Costa P.A. et al.⁹ estudia el mecanismo de la pirólisis del corcho para obtener biocarbón.

5 -El artículo de Wang Q.H. et al.¹⁰ estudia el mecanismo de transformación del corcho calcinado de manera lenta en una estructura tipo panal con estructura de poros.

-En el artículo de Bhatia S.K. et al.¹¹ se hace uso del biocarbón obtenido de la pirólisis de corcho como precursor de un catalizador para la conversión del aceite de cocina usado en biodiesel.

10

La presente invención propone una solución al problema del estado de la técnica, pues crea por primera vez un material compuesto fotocurable con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas que puede emplearse en técnicas de FA de resina fotocurable en tanque, mediante el uso de biocarbón obtenido por el tratamiento térmico de corcho.

15

Así, el estado de la técnica anteriormente descrito, tanto en base a la literatura científica citada como a las patentes, permite confirmar que no hay ninguna referencia en la que se use biocarbón obtenido de la pirólisis de corcho en el caso de la SLA o DLP ni, por tanto, los porcentajes adecuados para lograr mejora significativa de las propiedades mecánicas y térmicas.

20

Relación de documentos citados:

- [1] A. Alhelal, Z. Mohammed, S. Jeelani, V. K. Rangari, *JOURNAL OF COMPOSITE MATERIALS* **2021**, 55, 3651.
- 25 [2] R. C. Pullar, L. Gil, F. A. C. Oliveira, *CIENCIA & TECNOLOGIA DOS MATERIAIS* **2016**, 28, 23.
- [3] F. A. C. Oliveira, M. A. Barreiros, S. Abanades, A. P. F. Caetano, R. M. Novais, R. C. Pullar, *JOURNAL OF CO2 UTILIZATION* **2018**, 26, 552.
- [4] R. M. Novais, M. Saeli, A. P. F. Caetano, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, K. P. Surendran, R. C. Pullar, *CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS* **2019**, 30 229.
- [5] F. A. C. Oliveira, M. A. Barreiros, A. Haeussler, A. P. F. Caetano, A. I. Mouquinho, P. Silva, R. M. Nova, R. C. Pullar, S. Abanades, *SUSTAINABLE ENERGY & FUELS* **2020**, 4, 3077.
- 35 [6] A. Haeussler, S. Abanades, F. A. C. Oliveira, M. A. Barreiros, A. P. F. Caetano,

- R. M. Novais, R. C. Pullar, *ENERGY & FUELS* **2020**, 34, 9037.
- [7] A. Quarta, R. M. Novais, S. Bettini, M. Iafisco, R. C. Pullar, C. Piccirillo, *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING* **2019**, 7.
- [8] Q. H. Wang, Z. Y. Lai, J. Mu, D. M. Chu, X. R. Zang, *WASTE MANAGEMENT*
5 **2020**, 105, 102.
- [9] P. A. Costa, M. A. Barreiros, A. I. Mouquinho, P. O. E. Silva, F. Paradela, F. A. C. Oliveira, *BIOFUEL RESEARCH JOURNAL-BRJ* **2022**, 9, 1562.
- [10] Q. H. Wang, D. M. Chu, C. M. Luo, Z. Y. Lai, S. Y. Shang, S. Rahimi, J. Mu, *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* **2022**, 181.
- 10 [11] S. K. Bhatia, R. Gurav, T. R. Choi, H. J. Kim, S. Y. Yang, H. S. Song, J. Y. Park, Y. L. Park, Y. H. Han, Y. K. Choi, S. H. Kim, J. J. Yoon, Y. H. Yang, *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2020**, 302.

15 **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

El objeto de la invención es un material compuesto fotocurable para su empleo en FA por SLA y DLP. El problema técnico a resolver es, por un lado superar las limitaciones de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de las resinas poliméricas fotocurables. Generalmente cuando se aditiva este tipo de resinas fotocurables con la
20 finalidad de mejorar dichas propiedades, se emplean aditivos que son caros y no siempre de carácter sostenible. La solución adoptada consiste en aditivar una resina fotocurable para impresión 3D con biocarbón, obtenido de corcho microparticulado. La biomasa en forma de corcho microparticulado que se genera como un desecho en la
25 industria corchera puede ser tratada industrialmente y transformada en biocarbón de refuerzo. El efecto técnico que se obtiene con la solución adoptada es que el material objeto de la invención posee unas propiedades mecánicas, técnicas y eléctricas mejoradas, respecto a una matriz polimérica. Por otro lado, la técnica de FA de resinas fotocurables es escalable a nivel industrial, existiendo sistemas de gran formato
30 usados en determinados sectores tecnológicos.

El material compuesto fotocurable objeto de la presente invención se compone de una resina fotocurable, apta para técnicas de FA de resina fotocurable en tanque y de corcho microparticulado calcinado. El corcho microparticulado calcinado mantiene su
35 estructura alveolar típica como se observa en la figura 1, donde se comparan las

micrografías de corcho y corcho calcinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para que el material compuesto mejore sus propiedades mecánicas respecto de la matriz, es necesario que el porcentaje en peso del corcho calcinado no sea superior al 0,35%. Para mejorar la conductividad eléctrica del material se puede
5 aumentar este porcentaje hasta el 2%, consiguiéndose bajar 4 órdenes de magnitud la conductividad eléctrica de la resina fotocurable prístina. Valores superiores al 2% en peso de corcho calcinado no permiten procesar el material.

Un segundo aspecto de la invención es el procedimiento de elaboración del material
10 fotocurable para FA, el cual comprende varias etapas. El corcho usado se puede obtener por diferentes vías, siendo conveniente para la elaboración del material compuesto que este esté en forma de polvo microparticulado. El corcho microparticulado es tamizado con el fin de eliminar restos de mayor tamaño. Tras ello el corcho microparticulado es introducido en un horno para obtener el biocarbón. Este
15 proceso puede ser en atmósfera controlada (pirólisis) con un gas inerte para evitar presencia de oxígeno o bien al aire (calcinación). Si se opta por esta segunda vía es importante que el horno empleado tenga un sistema de extracción de gases y se realice la calcinación bajo campana de extracción de gases, a fin de evacuar los gases propios generados durante la calcinación de la materia orgánica. Una vez el corcho
20 microparticulado ha sido tratado térmicamente se obtiene un biocarbón de estructura tridimensional, que conserva la estructura tridimensional del corcho de partida (figura 1). Este biocarbón se introduce en proporción variable en masa y/o volumen respecto a una matriz polimérica en forma de resina líquida fotocurable, apta para SLA/DLP. La mezcla del biocarbón de corcho puede realizarse bien de forma manual o con agitación
25 mecánica. Tras la mezcla se procede a la estabilización del material compuesto eliminando el aire introducido durante la mezcla. En este sentido, el material compuesto fotocurable 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
30 de la mezcla. La 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.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

A fin de realizar una explicación más detallada de la presente invención se incluye como material integrante una serie de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y gráficos que complementan la descripción de la misma.

Figura 1.- Imagen SEM que muestra una comparativa entre la estructura microscópica del corcho microparticulado (A) y biocarbón de corcho (B).

Figura 2.- Gráfica del módulo de Young (E) (MPa) con los valores obtenidos y su error asociado en función del porcentaje en peso de biocarbón de corcho presente en la formulación.

Figura 3.- Gráfica de la resistencia a tracción σ_r (MPa) con los valores obtenidos y su error asociado en función del porcentaje en peso de biocarbón de corcho presente en la formulación.

Figura 4.- Gráfica del porcentaje de elongación a rotura (ϵ) (%) con los valores obtenidos y su error asociado, en función del porcentaje en peso de biocarbón de corcho presente en la formulación.

Figura 5.- Gráfica de los valores obtenidos para la conductividad térmica (k), en función del porcentaje en peso de biocarbón de corcho presente en la formulación.

Figura 6.- Gráfica de los valores obtenidos para la conductividad eléctrica (σ), en función del porcentaje en peso de biocarbón de corcho presente en la formulación.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

La presente invención reporta la formulación de un material compuesto fotocurable susceptible de ser empleado en técnicas de FA por SLA y DLP. La innovación consiste en que nunca antes se ha introducido biocarbón en una resina fotocurable para formular un material compuesto, con mejora en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. El material compuesto al que se hace referencia consta de una resina fotocurable para impresión 3D y biocarbón obtenido de la calcinación o pirólisis corcho, el cual conserva su estructura tridimensional alveolar característica del corcho tras el

tratamiento pirolítico. El biocarbón de corcho se integra homogéneamente en la matriz fotocurable, siendo el material compuesto procesable por la técnica de SLA y DLP.

Seguidamente se exponen brevemente y de manera concisa 3 ejemplos de
5 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.

EJEMPLO 1. Material compuesto fotocurable de biocarbón obtenido calcinación de
10 corcho. Las etapas son:

1.- Molienda del corcho hasta obtener un corcho microparticulado. El corcho
puede obtenerse directamente microparticulado de la industria corchera,
pudiendo ser corcho de desecho (residuos de los procesos de fabricación
15 propios de la industria corchera) o ser corcho virgen.

2.- Calcinación del corcho en horno mufla, contenido en un crisol o recipiente
similar apto para tal fin, a una temperatura de 300 °C. El proceso se realiza
preferentemente con un horno mufla con extracción de gases y bajo campana
20 extractora de gases.

3.- Enfriamiento del biocarbón obtenido y homogenización del mismo mediante
agitación manual o mecánica para deshacer posibles grumos.

25 4.- Mezcla manual o mecánica del biocarbón obtenido en el punto 3 con una resina fotocurable, teniendo que ser compatibles con una técnica de procesado por DLP, en cualquier caso. En el presente ejemplo se mezcla manualmente 0,350 gramos de biocarbón de corcho con 99,65 gramos de resina fotocurable comercial, pesados ambos componentes en balanza analítica. Una vez
30 procesada la mezcla, se procede a su estabilización. Para ello la mezcla es introducida en un baño de ultrasonidos y posteriormente en un desecador de filtración al vacío, expulsando de esta manera las burbujas de aire introducidas durante el proceso de mezcla.

35

EJEMPLO 2. Material compuesto fotocurable de biocarbón obtenido de la pirólisis del corcho. Las etapas del proceso son:

Se formula un material compuesto siguiendo los pasos 1 a 7 descritos en el ejemplo 1, con las siguientes diferencias:

- 1.- En lugar de ser calcinado (paso 2 del ejemplo 1), el corcho se somete a un proceso de pirólisis bajo atmósfera inerte en ausencia de oxígeno.
- 2.- En lugar de ser estabilizado en un baño de ultrasonidos y posteriormente en un desecador de filtración al vacío (paso 4 del ejemplo 1) el material compuesto se deja en reposo hasta que expulsa lentamente el aire introducido fruto del proceso de mezcla.
- 3.- Se usa la tecnología de FA por SLA en lugar de la DLP del ejemplo 1.

EJEMPLO 3 Propiedades del material

1.- El material compuesto fotocurable obtenido en el ejemplo 1 y 2 puede caracterizarse mediante ensayos mecánicos y de conductividad.

2.- El material compuesto fotocurable con biocarbón de corcho se caracteriza mecánicamente a través de los ensayos de tracción según la norma UNE ISO 527-2:2012. Las propiedades mecánicas que se obtienen tras el ensayo de tracción son: el módulo elástico o módulo de Young (E) (figura 2), el valor de la tensión en el punto de rotura σ_r (MPa) (figura 3) y la deformación producida en el punto de rotura ϵ_r (%) (figura 4).

a) Respecto al módulo de Young (figura 2) se observa un aumento del mismo a medida que va aumentando la presencia de biocarbón de corcho en la matriz del material compuesto. Este incremento tiene un máximo a 0.15% en masa de biocarbón, llegando a igualarse con la matriz sin aditivar a 0.5% en masa para decrecer tras ese porcentaje. La presente invención demuestra como existe un porcentaje óptimo en masa de biocarbón de corcho para aumentar el módulo de Young.

- b) Respecto a la resistencia máxima a tracción (figura 3) se observa según el porcentaje en masa de biocarbón de corcho presente en el material compuesto fotocurable este tendrá mayores o menores valores que la matriz de partida, encontrándose un máximo porcentaje en masa de biocarbón de corcho óptimo.
- 5 c) En lo referido al porcentaje de elongación a rotura (figura 4), en todos los casos donde el biocarbón de corcho está presente se produce una disminución significativa de esta propiedad, debido a que la presencia de biocarbón de corcho provoca una mayor fragilidad en el material compuesto.
- 10 3.-Se estudia la conductividad térmica (k) (figura 5) y conductividad eléctrica (σ) (figura 6) del material compuesto, comparándolo con la resina fotocurable sin aditivar con biocarbón de corcho. A través de estos estudios se concluye que el biocarbón de corcho, en ciertos porcentajes, mejora las propiedades del material base. Estas propiedades son sensibles al porcentaje de biocarbón de corcho presente, con lo cual
- 15 pueden modularse en función del contenido de biocarbón.
- a) La presencia de biocarbón de corcho de la presente invención influye positivamente tanto para aumentar los valores de conductividad térmica (figura 5)
- b) La conductividad eléctrica (figura 6), es de cuatro órdenes de magnitud superior
- 20 para el material compuesto fotocurable con mayor porcentaje de biocarbón de corcho respecto a la matriz fotocurable sin biocarbón

APLICACIÓN INDUSTRIAL

- 25 El procedimiento aquí descrito tiene aplicación industrial. En la actualidad existen hornos industriales donde se calcina la biomasa o se somete a procesos de pirólisis con el fin de obtener productos secundarios de valor añadido de diversa naturaleza, para fines diferentes de los aquí descritos (bio-aceite, biogás o biocarbón para fertilización de suelos). La biomasa en forma de corcho microparticulado que se genera
- 30 como un desecho en la industria corchera puede ser tratada industrialmente y transformada en biocarbón de refuerzo. Por otro lado, la técnica de FA de resinas fotocurables es escalable a nivel industrial, existiendo sistemas de gran formato usados en determinados sectores tecnológicos.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto formulado específicamente para la técnica de fabricación
5 aditiva por resina fotocurable que comprende:
 - a) Una matriz de resina fotocurable adecuada para fabricación por SLA y/o DLP.
 - b) Biocarbón obtenido por tratamiento térmico de corcho preferiblemente microparticulado, por pirólisis o calcinación.
- 10 2. Material para uso en FA por resina fotocurable, según reivindicación 1, donde el porcentaje de biocarbón de corcho está presente en una proporción no superior al 2% en masa respecto a la matriz.
- 15 3. Procedimiento de obtención de un material compuesto para uso en FA por resina fotocurable, según reivindicaciones 1 y 2, que comprende las siguientes etapas:
 - a) Obtención del corcho microparticulado mediante la molienda de este y/o lijado.
 - 20 a) Obtención de biocarbón, mediante proceso de calcinación o proceso de pirólisis de corcho, pen forma de polvo microparticulado.
 - b) Agitación manual o mecánica del biocarbón de corcho o proceso similar que elimine grumos o acumulaciones durante el proceso descrito en la etapa a).
 - c) Mezcla manual o mecánica de biocarbón obtenido en la etapa b) con una
25 resina fotocurable para FA. El porcentaje en masa de biocarbón respecto a la resina fotocurable es variable e inferior al 2%.
 - d) Estabilización del material compuesto eliminando el aire introducido en la mezcla.
 - e) Dispersión del material obtenido en un tanque de polimerización y/o tanque
30 de suministro, obteniéndose piezas impresas por FA por resina fotocurable
4. Procedimiento de obtención de un material para uso en FA por resina
fotocurable, según reivindicación 3, caracterizado porque, opcionalmente, la
etapa de eliminación del aire de la mezcla se realiza introduciéndola en un baño
35 de ultrasonidos y posteriormente en un desecador de filtración al vacío.

5. Procedimiento de obtención de un material para uso en FA por resina fotocurable, según reivindicación 3, caracterizado porque, opcionalmente, la etapa de eliminación del aire de la mezcla se realiza dejando reposar esta al
5 aire, para que expulse lentamente el aire introducido durante la etapa de mezclado.
6. Uso del material compuesto obtenido según reivindicaciones 1-5 en técnicas de impresión 3D por FA por resina fotocurable.

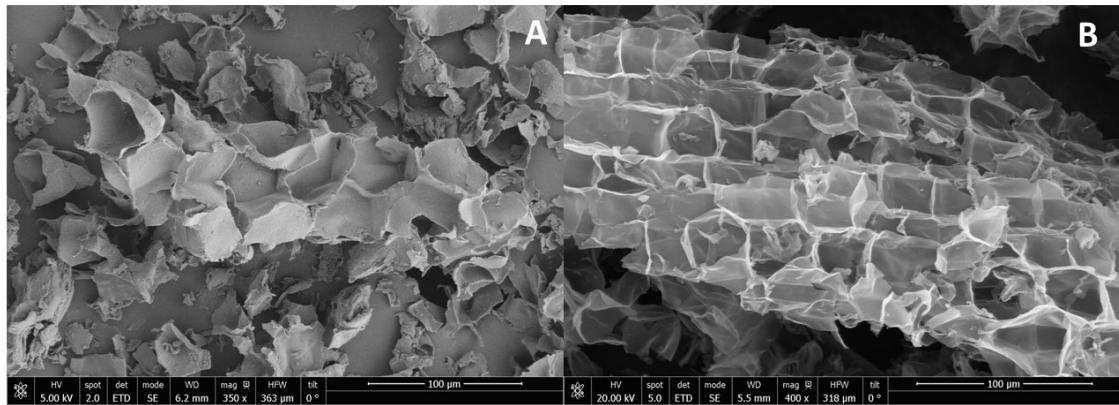


Figura 1

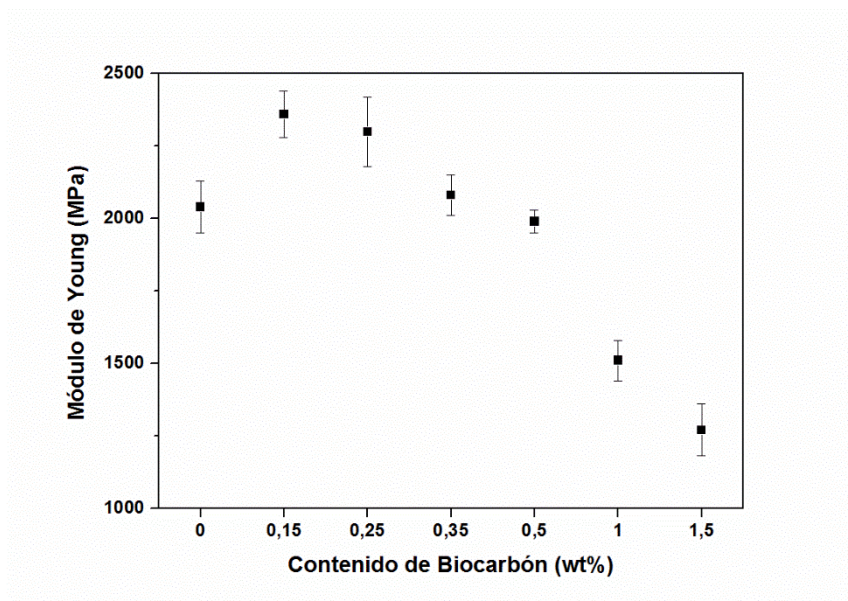


Figura 2

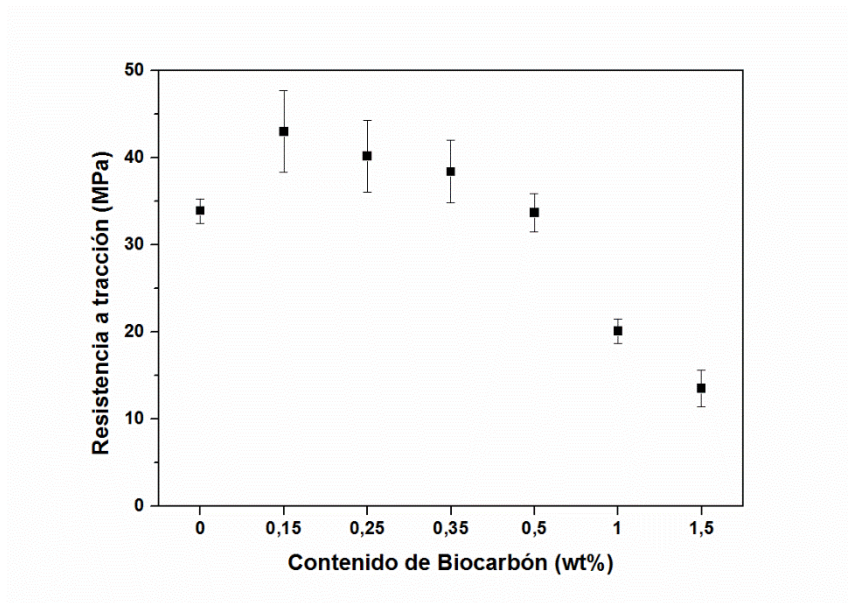


Figura 3

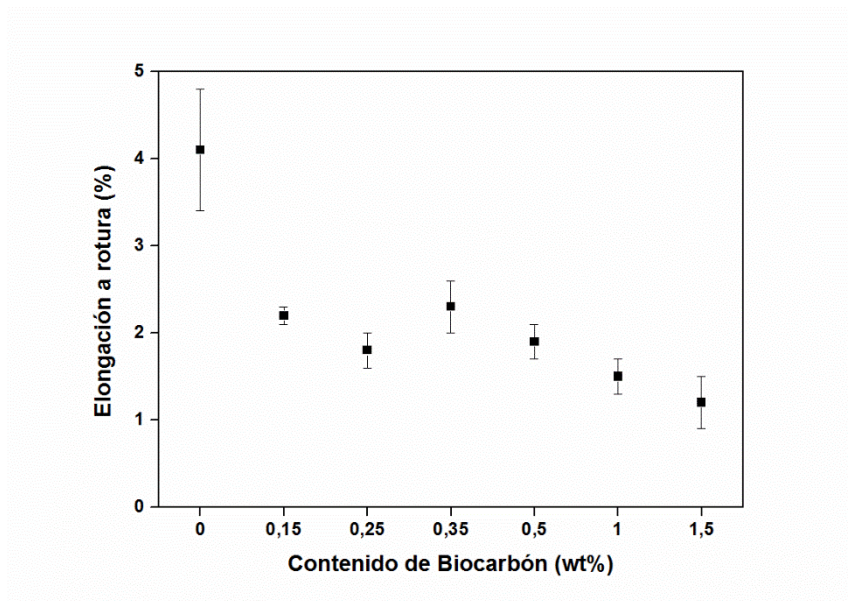


Figura 4

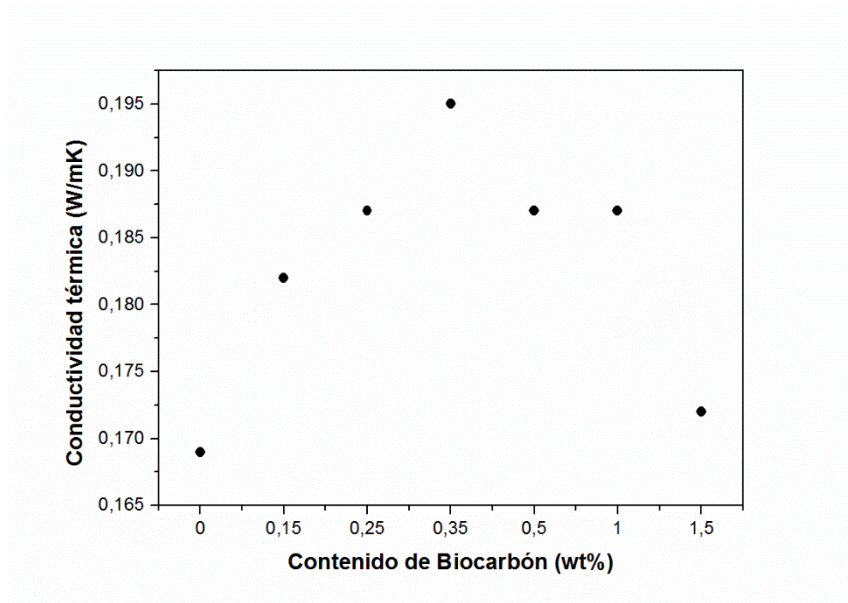


Figura 5

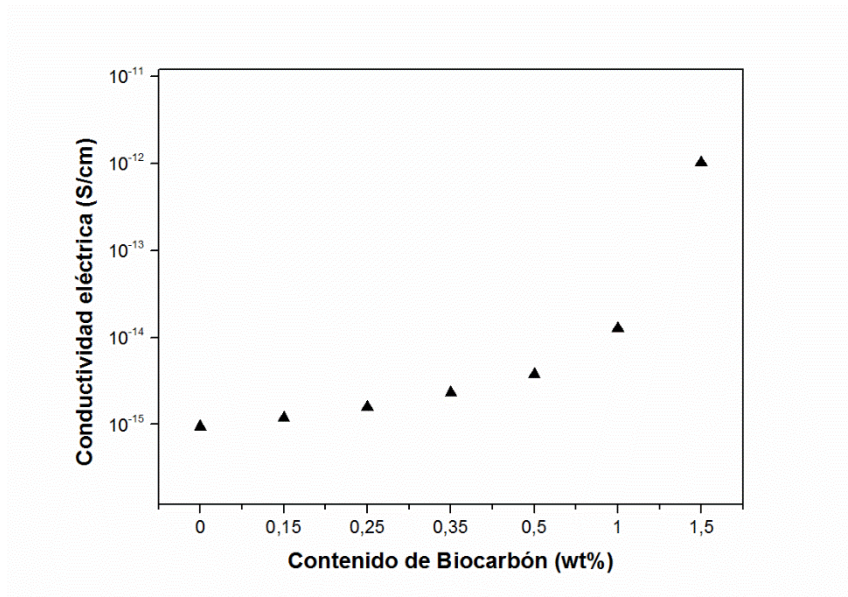


Figura 6



- ②① N.º solicitud: 202230960
②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.11.2022
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	ROMERO-OCAÑA I <i>et al.</i> Cork photocurable resin composite for stereolithography (SLA): Influence of cork particle size on mechanical and thermal properties. Additive Manufacturing 2022 Elsevier B.V. Netherlands, 30/11/2021, Vol. 51, Páginas 102586, ISSN 2214-7810 (print), <DOI: doi: 10.1016/j.addma.2021.102586>. página 1, columna izquierda: página 2, columna izquierda, segundo, último párrafo; página 2, columna derecha, primer párrafo.	1-6
A	ES 2915589 A1 (UNIV CADIZ) 23/06/2022, página 7, líneas 3-5, 7-12.	1-6
A	US 11148320 B1 (SHERWOOD WALTER <i>et al.</i>) 19/10/2021, columna 2, líneas 23-29, 51-62; columna 10, líneas 7-25.	1-6
A	GAMA N <i>et al.</i> 3D printed cork/polyurethane composite foams. Materials & Design, 20191005 ELSEVIER, AMSTERDAM, NL., 05/10/2019, Vol. 179, ISSN 0264-1275, <DOI: doi: 10.1016/j.matdes.2019.107905>. página 2, columna izquierda, cuarto párrafo; página 2, columna derecha, segundo párrafo.	1-6
A	BRITES F <i>et al.</i> Cork plastic composite optimization for 3D printing applications. Procedia Manufacturing 2017 Elsevier B.V. Netherlands, 30/11/2016, Vol. 12, Páginas 156 - 165, ISSN 2351-9789 (print), <DOI: doi: 10.1016/j.promfg.2017.08.020>. página 157, segundo y quinto párrafo; página 158, 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 20.06.2023	Examinador S. González Peñalba	Página 1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B29C64/10 (2017.01)

B29C64/165 (2017.01)

B33Y70/00 (2020.01)

B33Y70/10 (2020.01)

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

B29C, B33Y

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

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