

X
4

**MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE POR LO MENOS UNA RESINA
TERMOPLÁSTICA Y AGRAMIZA GRANULAR DEL CÁÑAMO Y/O EL LINO**

La presente invención se relaciona con un material compuesto que comprende por lo menos una resina termoplástica y agramiza granular del cáñamo y/o el lino.

La invención además se relaciona con un método para preparar el material compuesto arriba mencionado y el uso del mismo en las tecnologías de impresión en 3D, es decir, la manufactura de objetos tridimensionales por manufactura aditiva, comenzando a partir de un modelo digital en 3D.

Los materiales compuestos se obtienen gracias a la combinación de dos o más materiales diferentes entre sí y se usan ampliamente en virtud de sus propiedades físico-mecánicas mejoradas, entre las cuales se encuentran una más alta resistencia y una mayor duración con respecto a las de los materiales de partida únicos.

En la actualidad se conocen varios materiales compuestos que comprenden matrices de resinas termoplásticas y componentes de origen natural, en particular fibras naturales derivadas de kenaf, cáñamo, lino, yute, fique, hojas de piña, sisal, madera y aserrín. La posibilidad de reciclar los desechos del procesamiento de tales componentes de origen natural despierta interés particular.

Por lo general, la diseminación del procesamiento del cáñamo o el lino y la producción resultante de productos de desecho desplazó el interés hacia el reciclaje de los subproductos de desecho obtenidos.

Los productos obtenidos del procesamiento de la planta del cáñamo o el lino son las fibras largas (empleadas en la industria textil), las fibras de líber o líber (de las cuales se obtiene la celulosa) y los tallos leñosos o agramiza.

Estos últimos dos productos, que componen el núcleo interno de las fibras largas que son removidas, se pueden obtener por el proceso de espadillado, a través del cual el núcleo leñoso de los tallos, después de maceración, es roto, de manera que se obtiene la separación del líber de la agramiza.

El Solicitante consideró cómo proporcionar un material compuesto que tenga propiedades físico-mecánicas mejoradas y más ligereza, comenzando a partir de material de desecho del procesamiento del cáñamo o el lino y el cual, al mismo tiempo, sea más fácil de trabajar y más barato.

El Solicitante logró obtener esos resultados usando, en un material compuesto, un componente que tiene un tamaño fino de partícula derivado de los desechos del procesamiento del cáñamo o el lino, usado hasta la fecha como fertilizante, como combustible en gránulos, en el campo de construcción verde, junto con cal viva y como lecho para animales.

En particular, el Solicitante encontró que el problema arriba mencionado se soluciona a través de un material compuesto que comprende una resina termoplástica y agramiza del

5

cáñamo y/o el lino con tamaño fino de partícula, que se caracteriza porque la resina y la agramiza se encuentran presentes en una determinada proporción por peso.

Por consiguiente, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se relaciona con un material compuesto que comprende por lo menos una resina termoplástica y de 5 a 180 partes por peso de agramiza granular del cáñamo y/o el lino, con respecto a 100 partes por peso de la resina termoplástica, con partículas que tienen un tamaño promedio de partícula menor de 0,2 mm, de preferencia menor de 0,1 mm. De manera provechosa, el material compuesto de acuerdo con la presente invención es más fácil de trabajar, porque la agramiza granular del cáñamo y/o el lino con tamaño de partícula menor de 0,2 mm, de preferencia 0,1 mm, se dispersa de forma más homogénea con la resina termoplástica, tanto con respecto a otros componentes derivados del cáñamo con mayor tamaño de partícula, como con respecto a otros materiales con un tamaño de partícula menor de 0,2 mm como, por ejemplo, aserrín.

Otra ventaja relacionada con el tamaño de partícula que caracteriza la agramiza de acuerdo con la invención es que permite el uso de mayores cantidades de agramiza con respecto a la cantidad de resina, determinando tanto una mayor ligereza del material resultante como una ventaja económica, porque permite reducir la cantidad de resina empleada en el material compuesto, sin afectar adversamente las propiedades termoplásticas del material compuesto obtenido. Además, la agramiza empleada en la presente invención representa un material de desecho del procesamiento del cáñamo y/o el lino, y por consiguiente su reutilización no involucra costos adicionales, sino que en realidad representa una forma de uso de dicho producto de desecho.

Además, la adición de agramiza de acuerdo con la presente invención permite obtener un material compuesto con mejor capacidad de procesamiento en el estado fundido con respecto a, por ejemplo, la adición de fibras cortas de cáñamo, las cuales tienden a incrementar la viscosidad del fundido y a crear obstrucciones cuando el material es procesado por el paso a través de boquillas con un tamaño de partícula muy pequeño como, por ejemplo, menor de 2 mm o también menor de 0,4 mm. Esto hace que el material de acuerdo con la invención sea particularmente apropiado para la manufactura de objetos tridimensionales por impresión 3D, la cual requiere el uso de boquillas de esos tamaños.

Otras características y ventajas de la presente invención serán evidentes de la siguiente descripción detallada.

En la presente descripción y las reivindicaciones que se anexan, la expresión "agramiza granular del cáñamo y/o el lino con partículas que tienen un tamaño promedio de partícula menor de 0,2 mm, de preferencia menor de 0,1 mm" (también llamada "agramiza fina" o "agramiza") significa un polvo fino obtenido del procesamiento de la agramiza grande, por ejemplo por trituración. La agramiza fina también puede derivarse de la succión de polvos que se dispersan durante el procesamiento de pajas de cáñamo. De manera parecida, en la presente descripción, el término "agramiza grande" (la cual suele tener un tamaño de partícula de 1-2 cm) significa la agramiza obtenida por separación (por ejemplo por

6

espadillado) de la agramiza misma (también conocida como "tallo leñoso") de la fibra líber (también llamada "líber").

En particular, la agramiza granular del cáñamo y/o el lino por lo general tiene partículas de forma sustancialmente esférica, las cuales no deben confundirse con las denominadas fibras cortas de cáñamo que se caracterizan por una estructura fibrilar. Esa diferencia estructural puede ser apreciada, por ejemplo, por microscopía óptica o, de preferencia, por microscopía electrónica de barrido (SEM).

De preferencia, las partículas de agramiza tienen un tamaño promedio de partícula de 5 μm a 300 μm , más de preferencia de 10 μm a 100 μm . El tamaño promedio de partícula puede ser determinado de acuerdo con las técnicas conocidas. En particular, para tamaños promedio como los identificados arriba, suele usarse la técnica de difracción del láser, de acuerdo con la norma ISO 13320-1 (1999). Para tamaños mayores (hasta 0,2 mm) se pueden usar técnicas basadas en el análisis de imágenes obtenidas por microscopía.

Un parámetro que se puede usar para caracterizar las partículas de agramiza es la razón de aspecto, es decir la proporción que existe entre el diámetro mayor y el diámetro menor, perpendicular al diámetro mayor, determinada sobre una proyección sobre el plano de cada partícula (diámetro de Feret). Ese parámetro puede ser determinado a través del análisis de imágenes obtenidas por microscopía, como se describe en la norma ISO 9276-6 (2008).

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la agramiza tiene una razón de aspecto de 0,5 a 2,0, de preferencia de 0,8 a 1,2, todavía más de preferencia de 0,9 a 1,1.

De acuerdo con otra modalidad preferida el material compuesto de acuerdo con la presente invención además comprende de 0,1 a 60 partes por peso de fibras líber (líber) del cáñamo y/o el lino que tienen una longitud de 0,5 cm a 4 cm, de preferencia de 0,6 cm a 2 cm.

De acuerdo con otra modalidad preferida, la resina termoplástica empleada puede ser de origen natural o sintético. Cuando la resina termoplástica es de origen sintético, de preferencia se selecciona de entre tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de polipropileno/tereftalato de polietileno, copolímero de etileno-propileno. Cuando la resina termoplástica es de origen natural, de preferencia se selecciona de entre ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA), almidones modificados (como, por ejemplo, los conocidos con el nombre comercial de "Mater B") o polietileno de bioetanol (conocido con el nombre comercial de "BIO PET 30"), más de preferencia PLA, los cuales se caracterizan por ser altamente biodegradables.

De preferencia el material compuesto de acuerdo con la invención además comprende un componente en forma de partícula que tiene un tamaño promedio de partícula menor de 0,2 mm, de preferencia menor de 0,1 mm, por ejemplo un componente derivado de la cáscara del coco, es decir la cáscara dura del coco (cubierta marrón), a la cual se adhiere la carne (pulpa) y que tiene que romperse para poder llegar a la carne. Ese componente de preferencia se obtiene por operaciones de ruptura de la cáscara dura del coco, las cuales se

llevan a cabo con el fin de obtener la pulpa. Además, esos componentes se pueden derivar por trituración de residuos de la cáscara del coco.

De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, el material compuesto además comprende un agente aglutinante, el cual permite mejorar las propiedades mecánicas del material mismo. Se cree que dicho efecto aglutinante se obtiene en virtud de la capacidad del agente aglutinante de aglutinar los silicatos presentes en la agramiza. De preferencia el agente aglutinante se selecciona de entre óxidos de metales alcalinos y/u óxidos de metales alcalinotérreos, de preferencia óxido de calcio.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se relaciona con un método para la manufactura del material compuesto como se definió arriba que comprende los pasos de:

- fusionar por lo menos una resina termoplástica;
- mezclar la mencionada por lo menos una resina fundida con de 5 a 180 partes por peso, con respecto a 100 partes por peso de la resina termoplástica, de agramiza granular de cáñamo o lino con partículas que tienen un tamaño promedio de partícula menor de 0,2 mm, de preferencia menor de 0,1 mm;
- enfriar la mezcla obtenida con el fin de formar el mencionado material compuesto.

De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención se relaciona con el uso del material compuesto como se definió arriba para la manufactura de objetos tridimensionales por impresión 3D. Como es sabido, la impresión 3D es una manufactura aditiva de objetos tridimensionales, comenzando a partir de un modelo digital en 3D. Una de las técnicas más ampliamente utilizadas es la denominada "modelación por depósito fundido" (FDM), la cual proporciona la superposición de capas finas de material termoplástico en el estado fundido obtenido comenzando a partir de filamentos que se dirigen a un cabezal de aplicación en donde el filamento es fundido y puesto sobre una plataforma por boquillas, formando así capas subsiguientes de acuerdo con el modelo 3D proporcionado. El material compuesto de acuerdo con la invención se encuentra en forma de filamento, por ejemplo bobinas o rollos de filamento, las cuales son dirigidas al cabezal de aplicación de la impresora 3D. El uso del material compuesto de acuerdo con la invención en el campo de la impresión en 3D de manera provechosa permite evitar la formación de obstrucciones en las boquillas de aplicación, las cuales suelen formarse cuando se usan materiales compuestos que contienen un componente fibroso como, por ejemplo, fibras de cáñamo, las cuales tienen una marcada tendencia a adherirse a las paredes de las boquillas, impidiendo así el depósito del material.

La presente invención ha sido descrita para efectos de ilustración y no de limitación, de acuerdo con sus modalidades preferidas, pero debe entenderse que las personas medianamente versadas en la materia técnica correspondiente pueden introducir modificaciones y/o cambios sin apartarse del alcance pertinente de la protección tal como está definido en las reivindicaciones que se anexan.

Breve descripción del dibujo

4
8

La presente invención será descrita ahora, para efectos de ilustración y no de limitación, de acuerdo con sus modalidades preferidas, con particular referencia a las figuras de los dibujos que se anexan, que se caracterizan porque: La figura 1 muestra los resultados de las pruebas de tensión realizadas con el material compuesto de acuerdo con la invención; la Figura 2 muestra la imagen de SEM relacionada con el material compuesto de acuerdo con la invención; las Figuras 3 y 4 muestran las imágenes de SEM relacionadas con el material compuesto que contiene fibras de cáñamo en lugar de agramiza granular.

La presente invención ahora será ilustrada aún más por ciertos ejemplos de modalidades como se verá a continuación.

EJEMPLO 1

El material compuesto de acuerdo con la invención fue preparado poniendo dentro de un recipiente hecho de aluminio cerca de 2 g de PLA (igual a cerca de veinte gránulos de PLA) y luego se calentó sobre una placa a una temperatura de 300°C con el fin de obtener el PLA fundido. Entonces se adicionó cerca de 1 g de agramiza constituida por partículas con un tamaño promedio de partícula menor de 0,1 mm, es decir, igual a cerca de 40% por peso con respecto al peso total del material compuesto obtenido y entonces el todo fue homogenizado mezclando durante por lo menos 5 minutos, disminuyendo la temperatura de la placa. El material compuesto obtenido era fácil de trabajar y se puso sobre un papel de aluminio y se obtuvo una muestra en la plataforma con un espesor igual a cerca de 3 mm por compresión, la cual se dejó enfriar hasta el endurecimiento. La muestra se sometió a varias pruebas con el fin de examinar las propiedades físico-mecánicas de la muestra misma. Los resultados mostraron que el material examinado es rígido, duro y tiene propiedades de resistencia a la flexión, tensión e impacto, iguales o mayores que la resina termoplástica sola. Además, once endurecida, la muestra se sometió a condiciones de esfuerzo mecánico con lavado con agua manteniendo intactas sus propiedades, sin sufrir degradación.

EJEMPLO 2

Se hizo otra prueba comenzando con la muestra obtenida en el ejemplo 1 con el fin de verificar la posibilidad de volver a trabajar la resina termoplástica ya producida con agramiza para reutilizarla sin causar la separación entre las fases.

En particular, la muestra obtenida en el ejemplo precedente fue fundida dentro de un vaso de precipitados de 100 mL sobre una placa de calentamiento, a una temperatura de 300°C (mezcla 1). Con el fin de evitar la degradación del polímero termoplástico, el material se sometió a agitación. Al mismo tiempo, se fundieron 2 g de PLA sobre una placa de calentamiento dentro de un vaso de precipitados de 100 mL, y luego se adicionó gradualmente 1 g de agramiza. Al mismo tiempo con la adición de agramiza, el todo se mezcló. Después de haber obtenido una mezcla homogénea (mezcla 2), esta última se combinó con la mezcla 1 y el todo se mezcló, manteniendo la temperatura de la placa a 300°C. El material compuesto obtenido era fácil de trabajar y se puso sobre un papel de aluminio y se obtuvo una muestra en la plataforma que tenía un espesor de 2-3 mm mediante compresión, la cual fue dejó enfriar hasta el endurecimiento. La muestra se

9

sometió a varias pruebas con el fin de examinar las propiedades físico-mecánicas de la muestra misma. Los resultados mostraron que el material examinado tenía sorprendentes propiedades mecánicas dureza y resistencia a la tensión y la flexión y buenas propiedades de resiliencia además de un bajo peso.

EJEMPLO 3

Se realizó una prueba en la cual se empleó polipropileno (PP) como resina termoplástica. Se pusieron 2 g de PP dentro de un vaso de precipitados de 100 mL y se fundieron sobre una placa de calentamiento at 300°C. Al mismo tiempo, en un crisol se pesó cerca de 1 g de agramiza, con un tamaño promedio de partícula de menos de 0,1 mm. Después de haber alcanzado la temperatura de 100°C, es decir, cuando el PP estaba casi totalmente fundido, la agramiza se adicionó gradualmente. La muestra se sometió a varias pruebas con el fin de examinar las propiedades físico-mecánicas de la muestra misma, en particular el material obtenido se sometió a flujo de agua (durante 10 min), mostrando una gran resistencia al agua. Además, el material mostró una excelente resistencia a la tensión.

EJEMPLO 4 (comparación)

Los ejemplos 1-3 se repitieron usando aserrín en lugar de agramiza, con la característica de que el mencionado aserrín tenía un tamaño de partícula comparable al tamaño de partícula de la agramiza empleada en los ejemplos 1-3, es decir, un tamaño de partícula menor de 0,1 mm, que se caracteriza porque el aserrín estaba presente en un cantidad de 50% por peso de la composición total con respecto a la resina. Igual que en los ejemplos precedentes, el material obtenido se sometió a varias pruebas con el fin de examinar sus propiedades físico-mecánicas. Los resultados mostraron que el material examinado era poco trabajable con respecto a los materiales obtenidos en los ejemplos 1-3.

EJEMPLO 5

Se hicieron pruebas de resistencia a la tensión con el material compuesto de la invención obtenido en el ejemplo 1 con el fin de determinar ciertas características mecánicas. Las propiedades consideradas y los resultados se ilustran en la Figura 1.

EJEMPLO 6

Se hicieron análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de caracterizar estructuralmente la agramiza del cáñamo. La agramiza considerada se encontraba en forma de polvo y era volátil y, por esta razón, no fue posible llevar a cabo un análisis directo a través de microscopía electrónica porque el aparato de SEM requiere la aplicación de alto vacío dentro de la cámara que contiene la muestra, lo cual a todas luces es incompatible con una muestra de ese tipo. Por consiguiente, con el fin de superar el problema, el análisis se realizó sobre el material compuesto de la presente invención que contenía PLA como resina termoplástica y agramiza como relleno, en correspondencia de las áreas de fracture del material mismo. Se hicieron mezclas de PLA y agramiza en varias proporciones entre sí, en particular 5, 10, 15, 20 y 25 partes por peso de agramiza respectivamente, con respecto a 100 partes por peso de PLA, en donde la agramiza tenía un tamaño promedio de partícula de cerca de 50 μm . Para este efecto se usó un mezclador Brabender Plastograph a una

temperatura de 170°C durante 10 minutos. Las muestras de material así obtenido se fracturaron y se analizaron por microscopía electrónica de barrido SEM. Como se muestra en la Figura 2, el análisis por microscopía destacó que las muestras que contenían agramiza tienen cavidades atribuibles a las partículas granulares de agramiza que se extrajeron de la matriz después de la fractura.

Del análisis de microscopía resulta evidente que la naturaleza de la agramiza es de tipo granular.

EJEMPLO 7 (comparación)

El ejemplo 5 se repitió usando en lugar de agramiza fibras de cáñamo que tenían una longitud promedio de 2 mm y el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) destacó (véanse las Figuras 3 y 4) la presencia de estructuras fibrilares únicamente y la ausencia de cavidades en las muestras de material obtenido. Además, las estructuras fibrilares tienen poca adhesión con respecto a la matriz de resina termoplástica.