

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 932**

21 Número de solicitud: 202230837

51 Int. Cl.:

B29C 64/106 (2007.01)

A61L 27/52 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

29.09.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.04.2024

Fecha de concesión:

21.11.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

28.11.2024

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID (100.0%)
Avda. Gregorio Peces Barba, 1
28919 Leganés (Madrid) ES

72 Inventor/es:

GARCÍA GONZÁLEZ, Daniel;
LÓPEZ DONAIRE, María Luisa;
DE ARANDA IZUZQUIZA, Gonzalo;
GARZÓN HERNÁNDEZ, Sara y
VELASCO BAYÓN, Diego

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO DE CÁLCULO DE PARÁMETROS DE IMPRESIÓN 3D POR INYECCIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS CON PROPIEDADES REOLÓGICAS VARIABLES EN EL TIEMPO**

57 Resumen:

Procedimiento y dispositivo de cálculo de parámetros de impresión 3D por inyección de materiales con propiedades reológicas variables en el tiempo.

El procedimiento comprende: obtención de módulos en cizalla de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de un material polimérico; cálculo de una ventana de impresión (4) limitada inferiormente por el tiempo en que se cruzan los módulos en cizalla de almacenamiento (G') y pérdida (G'') a una velocidad de cizalla baja y superiormente por el tiempo en el que el material pasa de un comportamiento líquido a uno sólido (G'=G'') a una velocidad de cizalla alta; definición de un perfil de presión (5) que garantiza un caudal constante a través de un extrusor (9) de una impresora 3D a lo largo del tiempo, y combinación de ventana de impresión (4), propiedades reológicas y perfil de presión (5), con propiedades geométricas del extrusor (9), obteniendo unos parámetros de impresión (6).

ES 2 966 932 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO DE CÁLCULO DE PARÁMETROS DE IMPRESIÓN 3D POR INYECCIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS CON PROPIEDADES REOLÓGICAS VARIABLES EN EL TIEMPO

5

OBJETO DE LA INVENCION

Se trata de un procedimiento y dispositivo de cálculo de parámetros de impresión por inyección de materiales poliméricos con propiedades reológicas variables en el tiempo. El procedimiento garantiza la formación de un filamento regular en el tiempo mediante la identificación de una ventana de impresión junto con la determinación de la evolución óptima de la presión de extrusión en función del material empleado. Así, se logra la impresión de materiales poliméricos multifuncionales extremadamente blandos, por ejemplo magneto-activos, electro-activos, conductivos, etc., para aplicaciones en mecanobiología, robótica blanda y electrónica blanda, entre otros, incluso cuando se utilizan materiales poliméricos con características anti-tixotrópicas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

El avance en la ciencia de materiales y la ingeniería estructural ha permitido el desarrollo de materiales que no sólo proporcionan soporte estructural, sino también otras funcionalidades, lo que ha dado lugar a una nueva generación definida como materiales multifuncionales.

25

Este tipo de materiales ha abierto nuevas rutas en diferentes campos de aplicación, especialmente en los de la robótica blanda, bioingeniería y sensores-actuadores, tal y como queda recogido en trabajos de investigación recientes.

30

Los dispositivos desarrollados en estos campos se basan en materiales blandos rellenos de partículas que responden a estímulos externos, como la actuación magnética o eléctrica. Así, su comportamiento mecánico puede ser modulado a distancia, dando lugar a estructuras funcionales con una amplia gama de aplicaciones de vanguardia, como la mencionada robótica blanda, o novedosos componentes de instrumentación biomédica.

35

Además, estas características proporcionan el marco ideal para estudios mecanobiológicos y biomecánicos permitiendo la simulación in vitro de condiciones y

eventos biofísicos relevantes, mediante el uso de estos materiales como sustratos celulares.

Hasta la fecha, la mayoría de los materiales multifuncionales se fabrican principalmente mediante técnicas de moldeo por inyección. Esta técnica limita enormemente la personalización y la eficiencia del proceso. Otro problema, cuando se trabaja con métodos de fabricación tradicional y materiales muy blandos, surge durante el desmoldeo. En dicho proceso, ciertas regiones de los componentes pueden resultar significativamente dañadas, especialmente cuando éstas presentan geometrías complejas. Otra limitación importante está relacionada con el diseño y la producción de estructuras multicomponentes compuestas por regiones heterogéneas basadas en diferentes composiciones de material.

Para superar estas limitaciones, las tecnologías de fabricación aditiva (AM, *Additive Manufacturing*), también denominadas tecnologías de impresión 3D, se han convertido en la opción preferida para la fabricación de estas estructuras. Para aumentar el rendimiento y la comercialización de estas aplicaciones, la impresión 3D se presenta como un candidato ideal para perfeccionar las características morfológicas y funcionales de estas estructuras, permitiendo la definición de condiciones anisotrópicas a lo largo de geometrías complejas.

Las técnicas más comunes basadas en AM para la fabricación de polímeros blandos sensibles a estímulos externos son la impresión por inyección (DIW, *Direct Ink Writing*), la impresión por chorro de tinta (CIJ, *Continuous Inkjet* y DOD, *Drop On Demand*), la fabricación aditiva asistida por luz y el sinterizado selectivo por láser (SLS, *Selective Laser Sintering*).

Las tecnologías basadas en la fotopolimerización (SL, *Stereo Litography*) son las que ofrecen la mejor resolución. Sin embargo, el problema de la tecnología SL es la necesidad de utilizar una silicona fotocurable. Esto implica la necesidad de lograr la modificación química de los precursores en elastómeros tradicionales como es el polidimetilsiloxano (PDMS) para dotar al producto de una naturaleza fotocurable, lo que puede comprometer su rendimiento final.

Aunque la resolución del DIW está limitada por diversos factores, entre ellos el diámetro de la boquilla de la impresora 3D, ofrece grandes oportunidades para imprimir materiales en 3D con propiedades mecánicas cercanas al material fabricado por técnicas tradicionales

(por ejemplo, moldeo por inyección). Además, esta tecnología no requiere la aplicación de luz ultravioleta, que puede ser una limitación en presencia de refuerzos opacos (esenciales para los materiales funcionales, como partículas magnéticas o conductivas).

- 5 Una importante limitación en el estado actual de las técnicas de impresión 3D está relacionada con la imposibilidad de utilizar materiales poliméricos (principalmente elastoméricos) cuyas propiedades reológicas varían en el tiempo. Sin embargo, se ha demostrado que muchos de estos materiales son candidatos ideales para diversas aplicaciones como la electrónica blanda, la robótica blanda o incluso como tejidos activos artificiales.
- 10

El principal problema a la hora de imprimir estos materiales es que, en el momento de la mezcla, estos se comportan como un líquido puro, dificultando la impresión. Además, las propiedades reológicas de dichos materiales evolucionan continuamente, cambiando drásticamente las condiciones óptimas de impresión a lo largo del tiempo. Estos cambios en las propiedades del material son aún más bruscos en presencia de refuerzos sólidos (la fase activa del material multifuncional). En el caso de estos materiales poliméricos, la evolución de la viscosidad con el tiempo tiene una gran influencia en la presión necesaria para el proceso de impresión (especialmente para periodos más largos de tiempo de impresión o en la producción de múltiples constructos poliméricos).

15

20

Por lo tanto, existen los siguientes impedimentos principales para utilizar elastómeros anti-tixotrópicos (es decir, con propiedades reológicas variables en el tiempo) extremadamente blandos en la fabricación de materiales multifuncionales mediante la técnica DIW:

- 25
- Falta de una metodología consistente para evaluar la ventana de impresión que permite imprimir tintas cuya viscosidad evoluciona con el tiempo (curado continuo).
 - Falta de una metodología para determinar las condiciones óptimas de impresión (es decir, caudal, velocidad de impresión, perfiles de presión y temperatura, etc.) a lo largo de la ventana de tiempo que permite la impresión de la tinta.
- 30
- Falta de un método de implementación robusto para trasladar la información anterior a una impresora 3D funcional. En general, faltan tecnologías de impresión que permitan la deposición precisa del material y la posterior fidelidad de la forma del constructo impreso cuando se utilizan tintas que varían en el tiempo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es un procedimiento y dispositivo de cálculo de parámetros de impresión 3D por inyección de materiales con propiedades reológicas variables en el tiempo, que permite superar las limitaciones mencionadas en el apartado de antecedentes de la invención.

Como se ha expuesto anteriormente, uno de los principales cuellos de botella en el estado del arte está relacionado con la dificultad para fabricar, por impresión 3D, geometrías complejas empleando materiales anti-tixotropicos, cuyas propiedades reológicas cambian de forma significativa durante el proceso de impresión.

Se ha indicado en el apartado anterior que la tecnología de impresión 3D por inyección (DIW, *Direct Ink Writing*) es la más adecuada para trabajar con este tipo de materiales. Esta tecnología de fabricación se basa en el uso de un material precursor (es decir, la tinta) en fase líquida, que es extruida a través de una aguja en forma de filamento. La formación consistente de un filamento depende de diferentes variables operativas, como el diámetro y la geometría de la boquilla, la velocidad de extrusión, y de las propiedades reológicas del material, es decir, la viscosidad o los módulos de cizalla.

Mientras que las variables operativas pueden controlarse fácilmente, el control de las relacionadas con el material puede ser especialmente difícil de gestionar, especialmente cuando se utilizan materiales anti-tixotrópicos.

En este sentido, los polímeros multifuncionales (por ejemplo, elastómeros magneto-reológicos (MREs, *Magneto Rheological Elastomers*) compuestos, por ejemplo, por matrices poliméricas blandas basadas en polidimetilsiloxano (PDMS) rellenos de partículas magnéticas, son muy convenientes para aplicaciones en las que se necesitan materiales multifuncionales extremadamente blandos. Estos materiales se encuentran inicialmente en un estado de fase fluida que evoluciona con el tiempo durante el curado a un estado sólido.

Este proceso de curado se acelera en presencia de partículas magnéticas, gobernando así la evolución de las propiedades del material, como la viscosidad o los módulos de cizalla. Hay que tener en cuenta que estas variaciones en las propiedades del material no son lineales, sino que presentan cambios drásticos a lo largo del proceso de curado.

Además de los cambios en las propiedades del material debidos al curado, durante el proceso de impresión, el material presenta diferentes estados mecánicos:

- un estado inicial de reposo dentro del cartucho,
- condiciones de alta velocidad de cizalla al pasar por la boquilla; y
- 5 - un nuevo estado de reposo una vez depositada en la plataforma de impresión.

Estas diferentes velocidades de cizalla también tienen un impacto importante en el comportamiento del material debido a su viscosidad aparente, especialmente cuando el material presenta una respuesta no newtoniana.

10

Por lo tanto, los materiales ideales son las que tienen una viscosidad baja a velocidades de cizalla más altas cuando pasan por la boquilla (es decir, comportamiento pseudoplástico), y una viscosidad lo suficientemente alta en reposo para proporcionar una buena fidelidad de forma después de ser dispensada.

15

Así pues, la imprimibilidad del material debe evaluarse desde dos perspectivas, analizando su facilidad para formar un filamento cuando se extruye y su capacidad para mantener la fidelidad de forma tras la deposición.

20

Para superar este problema, se propone la implementación de un procedimiento teórico-experimental, que permite la impresión 3D óptima de materiales de viscosidad dependiente del tiempo mediante el uso de la tecnología de impresión por inyección.

25

Así, aunque las propiedades reológicas del material varían durante el tiempo de impresión, la combinación de modelos teóricos junto con métodos experimentales proporciona las condiciones de impresión evolutivas. Esto asegura un proceso de impresión eficiente y robusto a lo largo del tiempo del proceso.

30

Por lo tanto, el procedimiento de la invención responde a dos cuestiones principales en función del material empleado:

- determinación de una ventana de tiempo del proceso de curado que permite una imprimibilidad robusta del material, y
- definición de las condiciones de impresión que proporcionan una formación de filamento consistente a lo largo del proceso de impresión.

35

Para ello, se lleva a cabo una caracterización reológica experimental del comportamiento de curado de los materiales (tintas a utilizar en la impresión 3D) dependientes del tiempo, combinando ensayos con un reómetro y con una máquina universal de ensayos.

- 5 Por un lado, se determina la evolución del material viscoso con propiedades reológicas variables a una temperatura controlada en el tiempo, mediante experimentos de oscilación y rotación con reología, preferentemente.

10 Por otra parte, se utiliza preferentemente un dispositivo de ensayo equivalente al extrusor neumático utilizado en la impresora, el cual se acopla a una máquina universal de ensayos utilizando el modo de compresión por control de desplazamiento. Este dispositivo de ensayo permite obtener la evolución temporal del perfil de presión para un material determinado y unas condiciones de fabricación específicas, imponiendo un flujo de material constante en el tiempo al controlar el desplazamiento del pistón y, por lo tanto, el volumen
15 de material extruido.

La ventana de impresión y las propiedades reológicas del material (evolución de la viscosidad del material y su dependencia con la velocidad de cizalla a lo largo del tiempo en la ventana de impresión) obtenidas se procesan y se incorporan a un modelo teórico
20 que guía el proceso de impresión final. Este modelo puede validarse para un caso de referencia comparando sus predicciones con el perfil de presión obtenido. Una vez validado, el modelo alimenta un dosificador robótico de la impresora controlado por ordenador, asegurando que la velocidad de extrusión sea constante durante todo el proceso de fabricación.

25

Por lo tanto, el procedimiento comprende las etapas de:

- Obtención de las propiedades reológicas de un material para impresión por inyección 3D pre-curada a lo largo del tiempo a diferentes velocidades de deformación. Esta información proporciona una ventana de tiempo de impresión
30 para el material específico, durante la cual se favorece la formación de filamentos durante la extrusión.

La ventana de impresión se define a partir de la etapa de curado del material, cuando las contribuciones de tensión viscosa y elástica alcanzan un equilibrio que
35 permite la formación de filamentos, y la etapa en que el material se solidifica impidiendo su extrusión. Además, el material debe permitir un flujo o velocidad de

extrusión constante durante la impresión, evitando flujos no homogéneos y filamentos impresos irregulares.

- 5 - Realización de una prueba de caracterización de la inyectabilidad dentro de la ventana de tiempo de impresión obtenida, para definir un perfil de presión necesario garantizando un caudal constante a lo largo del tiempo durante la impresión 3D.
- 10 - Combinación, en un modelo teórico, de la ventana de impresión, las propiedades reológicas del material (evolución de la viscosidad del material y su dependencia con la velocidad de cizalla a lo largo del tiempo en la ventana de impresión) y el perfil de presión, con las propiedades geométricas de la impresora 3D, para predecir la evolución de los parámetros de impresión a lo largo del tiempo. Estos parámetros de impresión alimentan la impresora 3D que permite la impresión multimaterial de estructuras funcionales blandas.

15

Durante la primera etapa, para poder determinar la ventana de impresión, el material se somete a estudios mediante el empleo de un reómetro en condiciones isotérmicas oscilantes y a dos velocidades de cizalla diferentes. Estas condiciones se eligen por ser representativas de las etapas de extrusión y deposición, respectivamente. Esta etapa
20 permite identificar el límite inferior de la ventana de impresión, definido por el tiempo en el que se cruzan los módulos en cizalla de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') a baja velocidad de cizalla (preferentemente hasta 0,05 rad/s y más preferentemente a 0,03 rad/s).

25 Obsérvese que se trata del tiempo mínimo en el que el material pasa de un comportamiento líquido a uno sólido. Esta transición en la fase del material es esencial para mantener la fidelidad de forma del filamento una vez depositado. Sin embargo, este tiempo puede ser aún más optimizado, como se discutirá más adelante.

30 Además, el límite superior que define la ventana de impresión temporal coincide con la transición que experimenta el material al pasar de un comportamiento tipo líquido a un comportamiento tipo sólido ($G' > G''$) a velocidades altas de cizalla, semejantes a las experimentadas en el paso a través de la boquilla. Este tiempo corresponde a una disminución significativa del flujo de material que impide la formación de filamento.

35

Para la segunda etapa de definición del perfil de presión necesario para proporcionar una formación de filamentos constante durante el tiempo, en una primera realización de la invención, se desarrollan unas etapas experimentales que reproducen el proceso de impresión mientras se evalúa el perfil de presión al imponer un flujo de material constante.

5

En esta primera realización, la configuración consiste en un dispositivo que sostiene un cartucho lleno de material y que se acopla a una máquina universal de ensayo. De este modo, la máquina de ensayo puede utilizarse en modo de control de desplazamiento para imponer el flujo de material deseado (es decir, la velocidad de extrusión) y proporcionar así la evolución temporal de la presión necesaria para alcanzarlo.

10

Estos perfiles de presión pueden alimentar la impresora con unas condiciones de impresión estables a lo largo del tiempo, independientemente de los cambios de propiedades que experimenta el material.

15

Así, las dos primeras etapas del procedimiento aseguran la formación de un filamento regular en el tiempo mediante la identificación de una ventana de impresión junto con la determinación de la evolución óptima de la presión de extrusión en función del material empleado. En la tercera etapa, como se ha explicado, ambas se combinan en un modelo teórico, con las propiedades geométricas de la impresora 3D, para predecir la evolución de los parámetros de impresión a lo largo del tiempo bajo las condiciones deseadas (es decir, velocidades de impresión iguales o distintas a la aplicada en el ensayo de inyectabilidad).

20

Sin embargo, un proceso de impresión robusto no sólo requiere de un filamento regular, sino que también es necesario que éste presente una fidelidad de forma una vez depositado en la plataforma de impresión. Por lo tanto, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa adicional, en la que se restringe aún más la ventana de impresión para encontrar las condiciones óptimas de impresión.

30

En esta etapa adicional, en lugar de elegir el tiempo de impresión inicial basado en la transición de comportamiento tipo líquido a tipo sólido del material, se identifica un valor umbral mínimo de viscosidad compleja. Obsérvese que dicho parámetro del material, junto con la tensión superficial, está directamente relacionado con las fuerzas que determinan la formación del filamento tras la deposición.

35

Además, en el caso de que el procedimiento comprenda esta etapa adicional, se lleva a cabo la definición de un perfil de presión a partir de este tiempo para proporcionar una extrusión de material regular y homogénea en el tiempo. Esto puede obtenerse experimentalmente a partir de pruebas de compresión que reproduzcan el proceso de impresión como se ha explicado anteriormente.

Por otra parte, en una segunda realización de la invención, como alternativa a la segunda etapa en la que se obtiene el perfil de presión de manera experimental, esta etapa se puede llevar a cabo utilizando un método computacional para estimar la evolución de la presión de extrusión durante la impresión. Este método sólo requiere una caracterización reológica estándar y evita ensayos tecnológicos.

En esta realización de la segunda etapa del procedimiento se lleva a cabo una descripción teórica del proceso de impresión que tiene en cuenta la geometría del extrusor y las propiedades reológicas del material. A partir de esta información, se obtiene una estimación de la presión necesaria en el tiempo para obtener un caudal constante, es decir, la velocidad de extrusión.

Esta estimación se calibra a partir de ensayos reológicos que proporcionan la dependencia de la viscosidad del material y del esfuerzo de cizalla con respecto a la velocidad de cizalla en diferentes puntos temporales.

A continuación, se utiliza una descripción analítica del proceso de extrusión a través de la boquilla para estimar el perfil de presión a una velocidad de cizalla específica y equiparable a la que será sometida durante el proceso de extrusión del filamento.

De esta manera, se obtiene un modelo que predice la tensión mecánica dentro del material extruido y proporciona una relación final entre la presión aplicada en el cartucho y la velocidad de extrusión.

En este sentido, esta segunda realización proporciona una buena estimación de la evolución temporal de la presión de extrusión durante la impresión teniendo en cuenta los cambios evolutivos de las propiedades reológicas del material.

Además del procedimiento, es objeto de la presente invención una impresora por inyección de materiales con propiedades reológicas variables en el tiempo. La impresora comprende

un procesador en el que se introducen los datos obtenidos en el procedimiento relativos a la ventana de impresión y al perfil de presión, que permiten la predicción de los parámetros variables de la impresión.

- 5 De esta manera, se puede definir en la impresora un perfil de presión a lo largo del tiempo sobre el cartucho que contiene el precursor del polímero multifuncional. Por lo tanto, esta variable de impresión puede ser modulada durante el proceso de fabricación aditiva para compensar los cambios en las propiedades reológicas del material.
- 10 Para poder llevar a cabo este control, la impresora comprende un controlador de presión regulable. Esta tecnología se elige en lugar del accionamiento mecánico mediante control del desplazamiento del émbolo para minimizar el goteo de material sin retracciones y proporcionar el flujo de presión de forma instantánea, lo cual es esencial para los fluidos no newtonianos. Por lo tanto, la determinación de dicha presión de extrusión es esencial
- 15 para una imprimibilidad regular a lo largo del tiempo.

A la vista del procedimiento y dispositivo objetos de la invención, la impresión por extrusión directa con actualización temporal descrita permite la impresión de polímeros multifuncionales extremadamente blandos para aplicaciones en mecanobiología y

20 electrónica blanda, incluso cuando se utilizan materiales poliméricos con características anti-tixotrópicas.

Esta tecnología abre un abanico de posibilidades interesantes en diferentes campos de actuación, como por ejemplo la ingeniería biomédica y la electrónica blanda.

25

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de

30 dicha descripción, un juego de dibujos en donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra una representación esquemática de las etapas del procedimiento de la

35 invención.

Figura 2.- Evolución de las propiedades reológicas de cuatro materiales para la primera etapa del procedimiento.

Figura 3.- Muestra una gráfica del tiempo de cruce de los módulos en cizalla de almacenamiento (G') y de pérdida (G'').

Figura 4.- Muestra una gráfica de los perfiles de presión para los cuatro materiales ensayados y para una velocidad de extrusión deseada.

Figura 5.- Muestra una gráfica con el porcentaje de error con respecto a la velocidad de extrusión teórica.

Figura 6.- Muestra una gráfica de la caracterización reológica de materiales MRE con diferentes fracciones de volumen de partículas magnéticas (10 y 30%) a baja velocidad de cizalla.

Figura 7.- Muestra una gráfica con el perfil de presión para proporcionar una extrusión de material regular. La gráfica muestra resultados experimentales y predicciones computacionales para dos materiales MRE con diferentes fracciones de volumen de partículas magnéticas (10 y 30%).

Figura 8.- Muestra unas gráficas con la comparación entre los resultados experimentales y el modelo predictivo de viscosidad y tensión de cizalla frente a la velocidad de cizalla a diferentes tiempos (izquierda: MRE con un 10%; derecha; MRE con un 30%).

Figura 9.- Muestra unas gráficas en las que se representa la validación del procedimiento comparando la velocidad de extrusión a lo largo del tiempo utilizando los perfiles de presión constante y con auto-incrementos para (izquierda) 10% MRE y (derecha) 30% MRE.

Figura 10.- Muestra imágenes de los ensayos en zig-zag (forma de S) y los valores de la relación de dispersión (SR) en función del tiempo utilizando los perfiles de presión constante y con auto-incrementos obtenidos para MRE con un 10% (izquierda) y 30% (derecha) de contenido en partículas magnéticas.

Figura 11.- Muestra un análisis de la regularidad del grosor del filamento representado como la relación de la desviación que representa el grosor del filamento a lo largo del tiempo (media \pm desviación estándar) para las MRE del 10 y del 30%.

5 Figura 12.- Muestra una representación de los parámetros geométricos de la aguja de la impresora 3D.

Figura 13.- Muestra una vista del dispositivo de impresión por inyección 3D de materiales con propiedades reológicas variables en el tiempo.

10

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

Se describe a continuación, con ayuda de las figuras 1 a 12, una realización preferente del procedimiento y dispositivo de cálculo de parámetros de impresión por inyección de
15 materiales con propiedades reológicas variables en el tiempo, objeto de la presente invención.

El procedimiento, tal y como se muestra en la figura 1, comprende tres etapas:

- 20 - Caracterización reológica (1) de un material pre-curado que se va a emplear en una impresora 3D, a lo largo del tiempo a diferentes velocidades de deformación. Esta etapa proporciona una ventana de impresión (4) y las propiedades reológicas a lo largo del tiempo para el material específico.
- 25 - Obtención de unas características de inyectabilidad (2) del material dentro de la ventana de impresión (4) obtenida, para definir un perfil de presión (5) necesario para garantizar un caudal constante a lo largo del tiempo.
- 30 - Combinación en un modelo teórico (3) de la ventana de impresión (4) y las propiedades reológicas del material (evolución de la viscosidad del material y su dependencia con la velocidad de cizalla a lo largo del tiempo en la ventana de impresión (4) y el perfil de impresión (5) con unos parámetros geométricos de la impresora, para obtener una predicción de unos parámetros variables de impresión (6) a lo largo del tiempo. Estos parámetros variables de impresión (6) se alimentan a la impresora 3D que permite la impresión multimaterial de estructuras funcionales blandas.

35 En la primera etapa, para obtener la ventana de impresión (4), el material se somete a estudios mediante el empleo de un reómetro trabajando en condiciones isotérmicas

oscilantes y a dos velocidades de cizalla diferentes. Estas condiciones se eligen por ser representativas de las etapas de extrusión y deposición, respectivamente.

De esta manera, se puede identificar un límite inferior de la ventana de impresión (4),
5 definido por el tiempo en el que se cruzan los módulos en cizalla de almacenamiento (G')
y de pérdida (G'') como se muestra en la figura 3, dando lugar a un comportamiento de tipo
sólido. Obsérvese que se trata del tiempo mínimo en el que el material pasa de un
comportamiento líquido a uno sólido. Esta transición en la fase del material es esencial
para mantener la fidelidad de forma del filamento una vez depositado.

10

Además, el límite superior de la ventana de impresión (4) coincide con la transición que
experimenta el material al pasar de un comportamiento tipo líquido a un comportamiento
tipo sólido ($G' > G''$) a velocidades altas de cizalla (preferentemente en un rango de 30-300
rad/s, y más preferentemente a 30 rad/s), semejantes a las experimentadas en el paso a
15 través de la boquilla. Este tiempo corresponde a una disminución significativa del flujo de
material que impide la formación de filamento.

Para validar las distintas etapas del procedimiento, se utiliza como material de referencia
un material elastomérico magneto-reológico (MRE, *Magneto Rheological Elastomer*)
20 compuesto por una matriz elastomérica extremadamente blanda (rigidez \sim 1kPa tras el
curado), y partículas magnéticas de baja coercividad magnética, partículas de hierro
carbonilo con un diámetro medio de 5 μ m.

Se consideran cuatro proporciones diferentes de volumen de partículas, $\Phi = \{0, 10, 20$ y
25 30% . Obsérvese que cada material (es decir, cada relación de volumen de partículas)
presenta diferentes propiedades reológicas a lo largo del tiempo y pueden considerarse
como cuatro casos de ensayo independientes (véanse las evoluciones de la viscosidad en
la figura 2). También se considera un quinto material (tinta conductiva) compuesto por la
misma matriz elastomérica reforzada con partículas conductivas de negro de carbono con
30 un diámetro medio de 50 nm.

Por otra parte, para la segunda etapa, se necesita definir el perfil de presión (5) necesario
para proporcionar una formación de filamentos constante durante el tiempo. Para ello, en
una primera realización de la invención, se desarrolla un procedimiento experimental que
35 reproduce el proceso de impresión mientras se evalúa el perfil de presión al imponer un
flujo de material constante.

Para ello, se utiliza un dispositivo de ensayo equivalente al extrusor (9) neumático utilizado en la impresora, el cual se acopla a una máquina universal de ensayos utilizando el modo de compresión por control de desplazamiento. Esta plataforma permite obtener la evolución temporal del perfil de presión para un material determinado y unas condiciones de fabricación específicas.

Concretamente, la configuración consiste en un dispositivo que sostiene un cartucho cargado de material y que se acopla a la máquina universal de ensayo, con una célula de carga de 50N. Hay que tener en cuenta que se utiliza una célula de carga de 5kN para los ensayos con materiales conductivos, ya que éstos alcanzaron fuerzas de compresión más elevadas. Un plato de compresión superior aplica la fuerza a través de un vástago de émbolo para conducir el fluido a la velocidad de extrusión deseada, mientras que el inferior es fijo. La fuerza medida a lo largo del tiempo es la necesaria para mantener el émbolo en movimiento (a valor constante) mientras se mantiene un caudal constante a través de la aguja.

Los perfiles de presión para los cuatro materiales MRE ensayados y para una velocidad de extrusión deseada de 0,07 mm/s se muestran en la figura 4. En esta gráfica se puede apreciar cómo la presión necesaria aumenta con el tiempo debido a los cambios en las propiedades reológicas del material.

Esta etapa se valida comparando la formación de filamentos obtenidos en la máquina universal de ensayo y en la impresora. Además, también se valida midiendo la velocidad de extrusión en la impresora a lo largo del tiempo. Los resultados presentados en la figura 5 muestran que el procedimiento propuesto es capaz de proporcionar una velocidad de extrusión constante en el tiempo y casi idéntica al valor objetivo. Hay que tener en cuenta que estos cálculos se basan en mediciones de flujo y gravimétricas, y las barras de error de la figura 5 corresponden a las variaciones en el tiempo y entre muestras.

Finalmente, en la tercera etapa del procedimiento, la ventana de impresión (4) y las propiedades reológicas del material, así como el perfil de presión (5) obtenidos se procesan y se combinan con las características geométricas del sistema de impresión, obteniéndose el modelo teórico (3) de predicción de parámetros variables de impresión (6), que guía el diseño del proceso de impresión final.

Las características geométricas a utilizar son variables en función de la boquilla de extrusión empleada. En una realización de la invención, mostrada en la figura 12, la impresora comprende una aguja de inyección de tipo troncocónica. En este caso, las características geométricas a utilizar son el radio máximo, el radio mínimo y la longitud de la boquilla.

Este modelo alimenta el dosificador robótico controlado por ordenador de la impresora 3D, asegurando que la velocidad de extrusión sea constante durante todo el proceso de fabricación.

Estas etapas del procedimiento aseguran la formación de un filamento regular en el tiempo mediante la identificación de una ventana de impresión junto con la determinación de la evolución óptima de la presión de extrusión en función del material empleado. Adicionalmente, para lograr una fidelidad de forma una vez depositado el material en la plataforma de impresión, el procedimiento puede comprender una etapa adicional en la que se restringe aún más la ventana de impresión (4) para encontrar las condiciones óptimas de impresión.

En lugar de elegir el tiempo de impresión inicial basado en la transición de comportamiento tipo líquido a tipo sólido, se identifica un valor umbral mínimo de viscosidad compleja. En el ejemplo analizado, el valor encontrado es igual a 12.9 kPa·s y determina un tiempo óptimo de inicio de impresión de 60 y 115 minutos para MREs con una proporción de volumen de partículas del 30% y del 10%, respectivamente, tal y como se muestra en la figura 6.

La figura 6 incluye además una línea horizontal indicando la viscosidad crítica, para este tipo de materiales, que determina el inicio de la ventana de impresión (4) óptima. Dichos tiempos para cada material vienen determinados por el punto de corte entre esta línea horizontal y las curvas de evolución de la viscosidad con el tiempo para los mismos. El valor de estos tiempos críticos se recoge en el gráfico de barras. El tiempo inicial de estos experimentos se considera inmediatamente después de proceder con la mezcla de los dos componentes, la fase polimérica y las partículas inorgánicas o relleno.

A continuación, con esta etapa adicional, es necesaria también la definición de un perfil de presión a partir de este tiempo para proporcionar una extrusión de material regular. Esto puede obtenerse experimentalmente a partir de pruebas de compresión que reproduzcan

el proceso de impresión como se ha explicado anteriormente (véase la figura 7 para los perfiles experimentales).

Por otra parte, en una segunda realización de la invención, como alternativa a la primera realización en la que el perfil de presión (5) se obtiene de manera experimental, la segunda etapa puede implementarse computacionalmente.

En esta segunda realización, la etapa de obtención de las características de inyectabilidad consiste en la generación de un modelo teórico (3) del proceso de impresión que tiene en cuenta la geometría del extrusor (9) (forma cónica o recta, radios máximo y mínimo, longitud de la boquilla) y las propiedades reológicas del material. A partir de esta información, se obtiene una estimación de la presión necesaria en el tiempo para obtener un caudal constante, es decir, la velocidad de extrusión.

El modelo se calibra a partir de ensayos reológicos que proporcionan la dependencia de la viscosidad del material y del esfuerzo de cizalla con respecto a la velocidad de cizalla en diferentes puntos temporales.

A continuación, se utiliza una descripción analítica del proceso de extrusión a través de la boquilla para estimar el perfil de presión a una velocidad de cizalla específica y equiparable a la que será sometida durante el proceso de extrusión del filamento. El modelo teórico (3) predice la tensión mecánica dentro del material extruido y proporciona una relación final entre la presión aplicada en el cartucho y la velocidad de extrusión.

Como ejemplo de cálculo, se obtiene a continuación un modelo teórico (3) que predice la caída de presión de un fluido, ∂P , sometido a cizalla simple en una tobera cónica. La formulación del modelo teórico (3) sigue el procedimiento descrito, pero describe el comportamiento del flujo mediante un modelo constitutivo. Para un diferencial de longitud, ∂l , sometido a fuerzas hacia la línea central, el balance de fuerzas dice:

$$\partial P \pi r^2 = 2 \pi r \partial l \sec \theta \sigma \cos \theta$$

$$\partial P = \frac{2 \sigma}{r} \partial l$$

(Ec. 1)

donde el radio de la punta de la tobera se define como $r = r_1 + l \tan \theta$ y, por lo tanto, $\partial l = \frac{\partial r}{\tan \theta}$. El modelo constitutivo de Sisko para la tensión de cizalla se define como:

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n + \eta_{\infty}\dot{\gamma}$$

(Ec. 2)

La velocidad de cizalla puede definirse como $\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3}$, donde $Q = \pi R^2 v$ es el caudal de flujo, siendo R el radio del cartucho y v es la velocidad del émbolo. Este modelo de flujo considera una estabilización de viscosidad aparente infinita a altas velocidades de cizalla.

Combinando la Ec. 1 con la definición de ∂l y la Ec. 2, la presión diferencial se define como:

$$\partial P = \frac{2}{\tan \theta} \left[K \left(\frac{4Q}{\pi r^3} \right)^n + \eta_{\infty} \left(\frac{4Q}{\pi r^3} \right) \right] \frac{\partial r}{r}$$

(Ec. 3)

Integrando sobre el radio máximo y mínimo de la punta, la presión de entrada se obtiene como:

$$P = \frac{2}{3 \tan \theta} \left[\frac{K}{n} \left(\frac{4Q}{\pi} \right)^n \left(\frac{1}{r_1^{3n}} - \frac{1}{r_0^{3n}} \right) + \eta_{\infty} \left(\frac{4Q}{\pi} \right) \left(\frac{1}{r_1^3} - \frac{1}{r_0^3} \right) \right]$$

(Ec. 4)

Las variables K, n y η_{∞} vienen del modelo constitutivo e indican la viscosidad según el material empleado. Las variables θ, r_1 y r_0 describen la geometría del extrusor (9). La variable Q es flujo de material deseado y P es la presión que es necesario aplicar para asegurar este flujo.

A la vista de lo anterior, el modelo teórico (3) completo proporciona la evolución de la presión a lo largo del tiempo, teniendo en cuenta la geometría dada del extrusor (9) y que las propiedades del material van evolucionando con el tiempo.

Dado que el comportamiento del flujo del material cambia con el tiempo, el parámetro de consistencia K , el índice de ley de potencia n y la viscosidad infinita η_{∞} dependen del tiempo. Para mayor claridad en la interpretación de los parámetros geométricos, ver figura 12.

Para validar la idoneidad del procedimiento de la invención, se evalúa para los dos materiales diferentes, es decir, los precursores MRE con fracciones de volumen de partículas del 10 y del 30 %. Para ello, se introducen en la impresora los perfiles de presión calculados. Además, se comparan dos tecnologías de impresión para validar el mejor

funcionamiento de la tecnología propuesta, es decir, una presión de extrusión adaptable temporalmente (enfoque propuesto) y una presión de extrusión constante (enfoque estándar).

- 5 En primer lugar, se realiza una comparación en términos de regularidad de la velocidad de flujo, como se muestra en la figura 9. La velocidad de extrusión elegida se reduce para adaptarla mejor a las condiciones de impresión cuando se requieren formas complejas. Se obtiene una velocidad de flujo regular a lo largo del tiempo cuando se emplea el presente procedimiento de presión evolutiva, mientras que se observa una importante pérdida de
10 velocidad de flujo cuando se aplica una presión de extrusión constante.

Estos resultados demuestran claramente una ventaja del presente procedimiento con respecto a las tecnologías de impresión estándar, para los dos materiales probados.

- 15 Además, se evalúa el procedimiento no sólo para proporcionar una formación de filamento regular, sino también una buena fidelidad de forma del filamento después de la deposición del material. Estos resultados se muestran en la figura 10, en la que aparecen imágenes de los ensayos en zigzag (forma de S) y los valores de la relación de dispersión (SR) en función del tiempo utilizando los perfiles de presión constante y con auto-incrementos para
20 MRE con un 10%(izquierda) y 30%(derecha) de contenido en partículas magnéticas.

- El parámetro SR se calcula a partir de la medida del tamaño del filamento horizontal situado en el centro de la forma de S entre el diámetro interno de la boquilla de extrusión, en términos de pruebas de impresión en forma de S. Estas pruebas tienen un doble objetivo:
25 la evaluación del grosor del filamento depositado y la capacidad de la impresora interna para captar fielmente los cambios bruscos en la dirección de impresión a lo largo del tiempo. Esta figura presenta una comparación entre el uso de una presión de extrusión evolutiva y una presión de extrusión constante.

- 30 Al igual que la evolución de la velocidad de flujo durante la impresión, estos resultados muestran una clara ventaja del presente procedimiento adaptable con respecto a las tecnologías estándar. El ratio de dispersión (SR) medio proporcionado es igual a 2,88 y 2,26 para los MREs con un ratio de volumen de partículas del 10% y del 30%, respectivamente.

35

Además, en la figura 11 se muestra un análisis de la regularidad del espesor del filamento, representado como desviación del espesor a lo largo del tiempo. Los resultados demuestran una vez más un rendimiento superior del procedimiento propuesto. De hecho, el procedimiento propuesto no sólo permite unas condiciones de impresión regulares, sino también la ampliación de la ventana de impresión y, por tanto, la posibilidad de fabricar estructuras más grandes.

Por otra parte, es también objeto de la presente invención un dispositivo de impresión por inyección de materiales con propiedades reológicas variables en el tiempo. El dispositivo comprende un procesador en el que se ejecuta el procedimiento anteriormente descrito, de manera que permite definir un perfil de presión a lo largo del tiempo sobre el cartucho que contiene el precursor del MRE. Por lo tanto, esta variable de impresión puede ser modulada durante el proceso de fabricación aditiva para compensar los cambios en las propiedades reológicas del material.

Para ello, el dispositivo comprende un controlador de presión regulable, con el objeto de minimizar el goteo de material sin retracciones y proporcionar el flujo de presión de forma instantánea, lo cual es esencial para los fluidos no newtonianos. Por lo tanto, la determinación de dicha presión de extrusión es esencial para una imprimibilidad regular a lo largo del tiempo.

Concretamente, el dispositivo, mostrado en la figura 13, es una impresora DIW con un pórtico (7) motorizado de coordenadas cartesianas XZ. El resto de la coordenada cartesiana Y está controlada por el movimiento de la plataforma calefactable (8). El dispositivo comprende una placa calefactable con un rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta 80°C y dos extrusores (9) que permiten la deposición y creación de patrones espaciales con múltiples materiales en el mismo proceso de impresión. La extrusión de cada material está dirigida por un controlador de presión (10) independiente. El controlador de presión (10) suministra presión de aire a un cartucho cilíndrico y produce el flujo de material desde el cartucho a la plataforma calefactable (8) de impresión a través de una punta dispensadora cónica.

Los controladores de presión (10) tienen múltiples celdas de memoria, cada una de ellas con cargas de presión y tiempos de dispensación configurables. Además, el controlador de presión (10) cuenta con un modo de autoincremento que permite al usuario ejecutar una secuencia de ciclos de dispensación temporizados almacenados en diferentes celdas

de memoria. Los controladores de presión (10) se conectan a un procesador (11), en el que se ejecuta el procedimiento de la invención. Esto permite ajustar los parámetros de dispensación a lo largo del proceso de impresión para superar los cambios de material en el cartucho de dispensación, tanto si se está imprimiendo como si no.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de cálculo de parámetros de impresión 3D por inyección de materiales poliméricos con propiedades reológicas variables en el tiempo, que proporciona un flujo de extrusión constante y fidelidad en la forma de un filamento extruido, estando el procedimiento caracterizado porque comprende las etapas de:
- caracterización reológica (1) de un material pre-curado con propiedades reológicas variables a lo largo del tiempo a diferentes velocidades de deformación, para obtener unos módulos en cizalla de almacenamiento (G') y de pérdida (G''),
 - obtención de una ventana de impresión (4) que comprende un límite inferior definido por el tiempo en el que se cruzan los módulos en cizalla de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') a una velocidad de cizalla baja de hasta 0,05 rad/s, y un límite superior definido por el tiempo en el que el material pasa de un comportamiento tipo líquido a un comportamiento tipo sólido ($G' > G''$) a alta velocidad de cizalla comprendida en un rango de 30-300 rad/s,
 - obtención de unas propiedades reológicas del material que comprenden la evolución de la viscosidad del material (4) y su dependencia con la velocidad de cizalla a lo largo del tiempo en la ventana de impresión (4),
 - definición de un perfil de presión (5) para el material, dentro de la ventana de impresión (4), que garantiza un caudal constante del material a través de un extrusor (9) de una impresora 3D por inyección a lo largo del tiempo, y
 - combinación en un modelo teórico (3) de las propiedades reológicas del material a lo largo del tiempo durante la ventana de impresión (4) y el perfil de presión (5), con unas propiedades geométricas características del extrusor (9), que permite una estimación de la distribución espacial de velocidades de cizalla en el extrusor (9) y proporciona una estimación de las tensiones de cizalla generadas,
 - resolución del modelo teórico (3) para obtener unos parámetros de impresión (6) de la evolución de la presión aplicada en el extrusor (9), según las velocidades de extrusión deseadas, durante la ventana de impresión (4) necesaria para proporcionar un flujo de material constante que una vez depositado mantiene una fidelidad de forma.
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende una etapa adicional de envío de los parámetros variables de impresión (6) a una impresora 3D.

- 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende una etapa adicional en la que el límite inferior de la ventana de impresión (4) se define por un valor umbral mínimo de viscosidad compleja del material.
- 5 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la caracterización reológica (1) del material se realiza con un reómetro trabajando en condiciones isotérmicas oscilantes y a dos velocidades de cizalla diferentes.
- 10 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de definición de un perfil de presión (5) se realiza utilizando un dispositivo equivalente al extrusor (9) de la impresora 3D acoplado a una máquina universal de ensayos.
- 15 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de definición de un perfil de presión (5) se realiza generando un modelo teórico de un proceso de impresión 3D que tiene en cuenta la geometría del extrusor (9) y unos ensayos reológicos del material que proporcionan unos datos de dependencia de la viscosidad y del esfuerzo de cizalla del material con respecto a la velocidad de cizalla en diferentes puntos temporales.
- 20 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el límite inferior de la ventana de impresión (4) se define por el tiempo en el que se cruzan los módulos en cizalla de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') a una velocidad de cizalla baja de 0,03 rad/s.
- 25 8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la obtención del límite superior de la ventana de impresión (4) se define por el tiempo en el que el material pasa de un comportamiento tipo líquido a un comportamiento tipo sólido ($G' > G''$) a una velocidad de cizalla alta de 30 rad/s.
- 9.- Programa de ordenador configurado para ejecutar las etapas del procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 30 10.- Unidad de almacenamiento configurada para almacenar el programa de ordenador de acuerdo con la reivindicación 9.
- 11.- Dispositivo de impresión 3D por inyección de materiales con propiedades reológicas variables en el tiempo, que comprende:
- 35 - un pórtico (7),

- una plataforma calefactable (8), vinculada al pórtico (7), para la deposición de uno o más materiales,

- uno o más extrusores (9), para el modelado y la deposición de los materiales sobre la plataforma calefactable (8),

5 estando el dispositivo caracterizado porque comprende adicionalmente:

- uno o más controladores de presión (10) independientes, conectados a cada uno de los extrusores (9),

- un procesador (11), conectado a los controladores de presión (10), en el que se ejecuta el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, de manera

10 que se regula la presión y el tiempo de dispensación de los materiales.

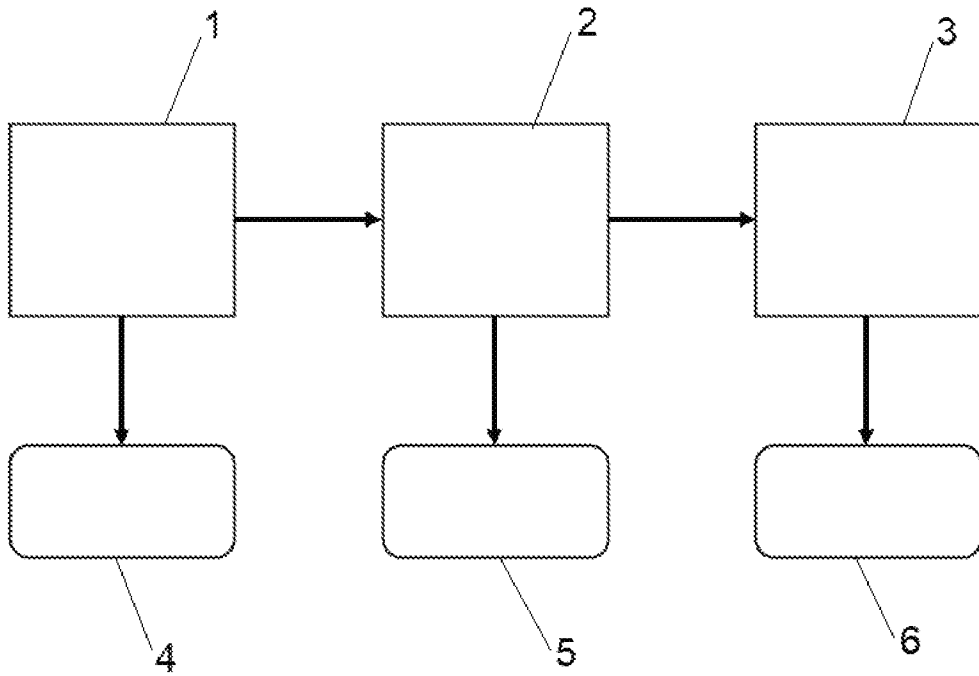


FIG. 1

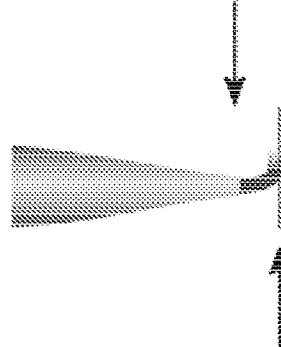
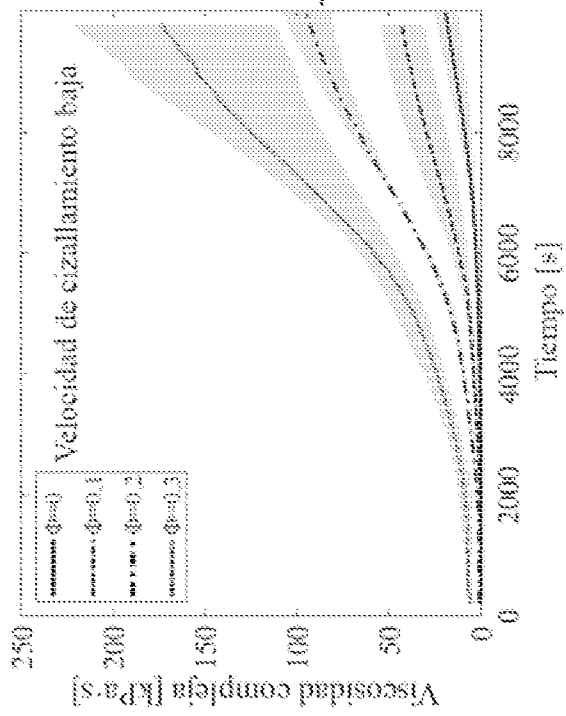
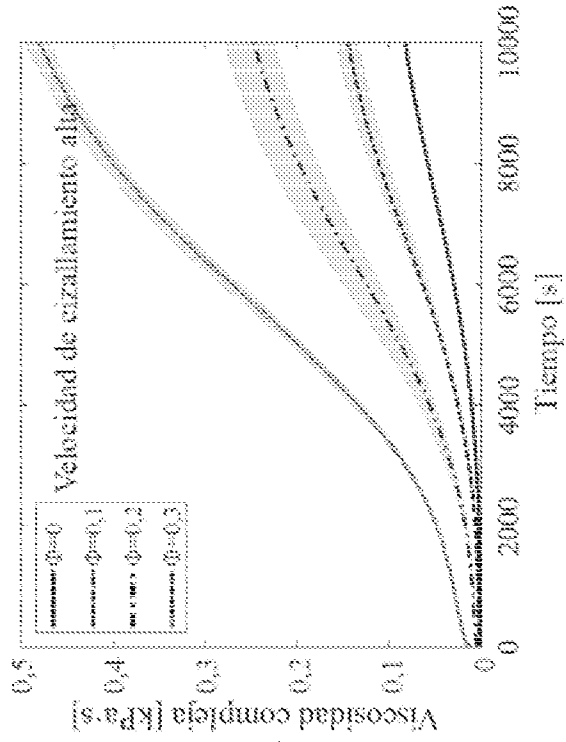


FIG. 2

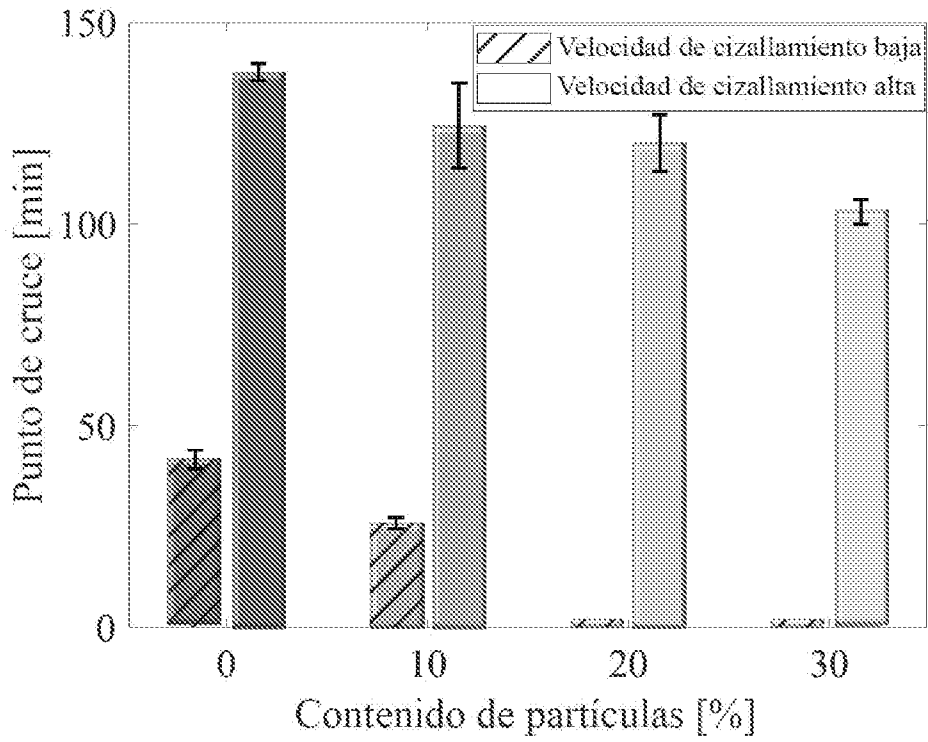


FIG. 3

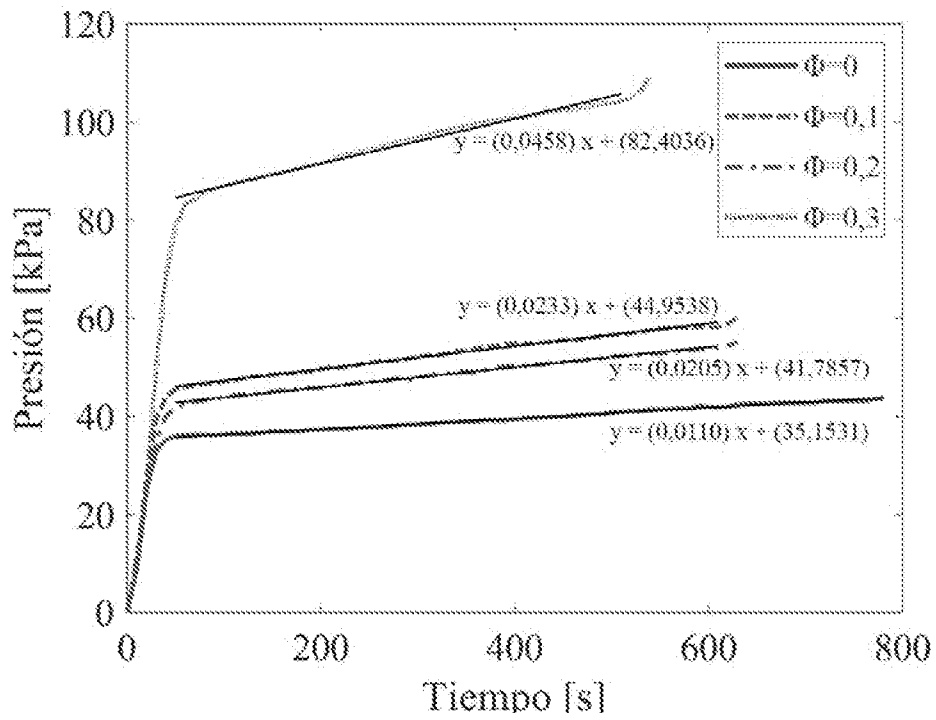


FIG. 4

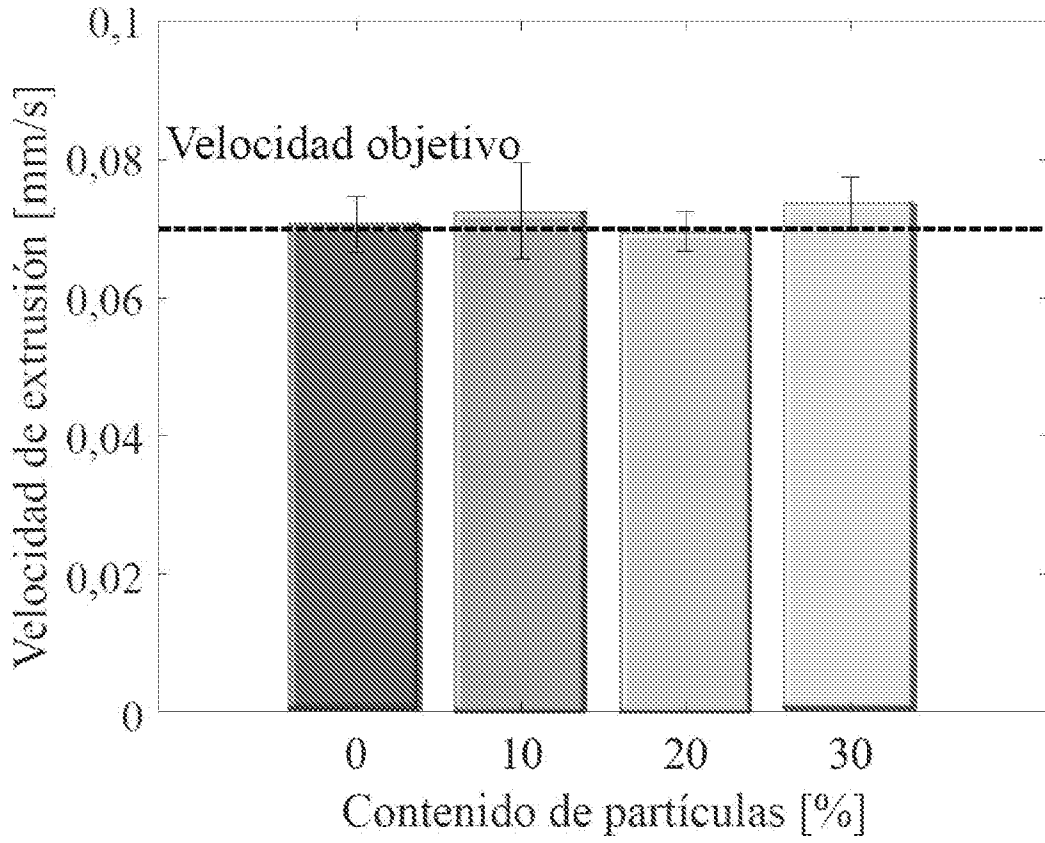


FIG. 5

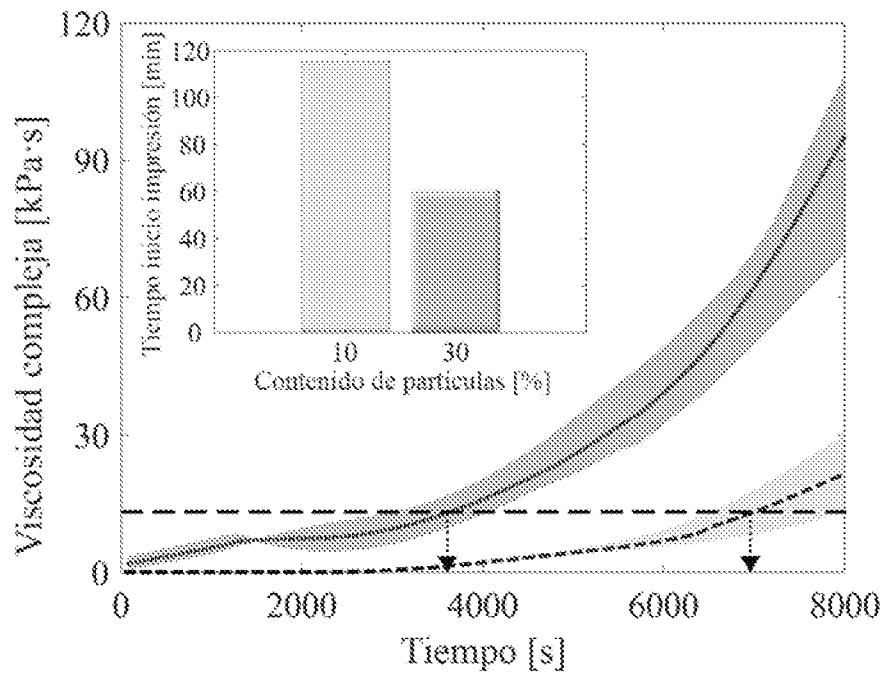


FIG. 6

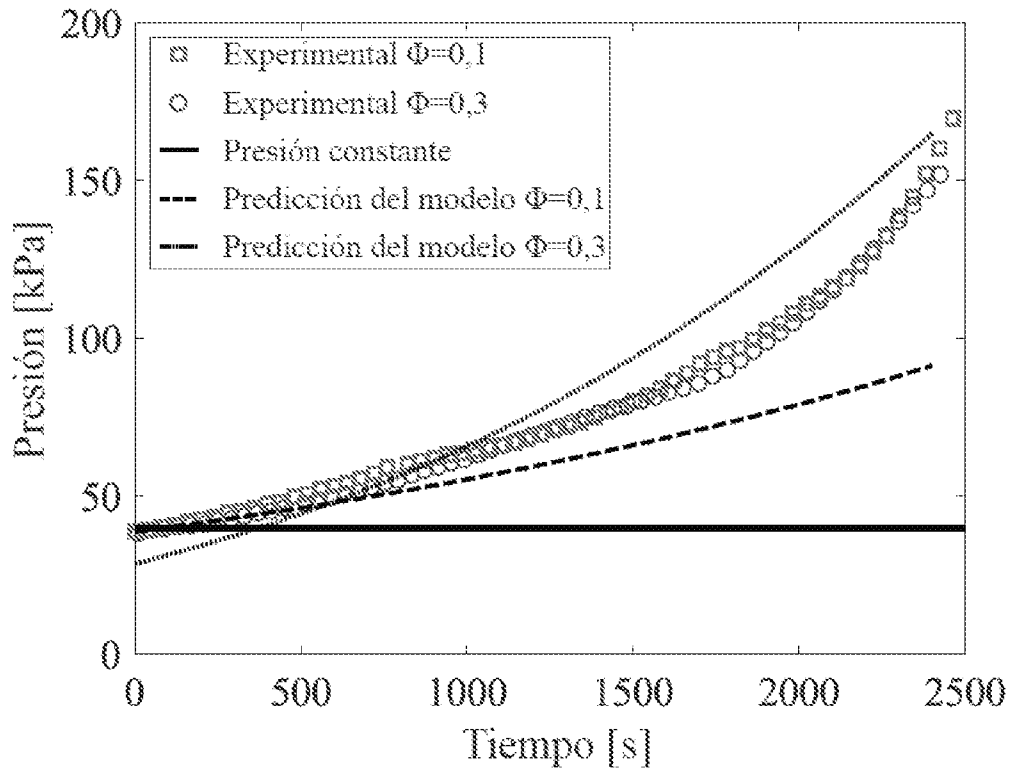


FIG. 7

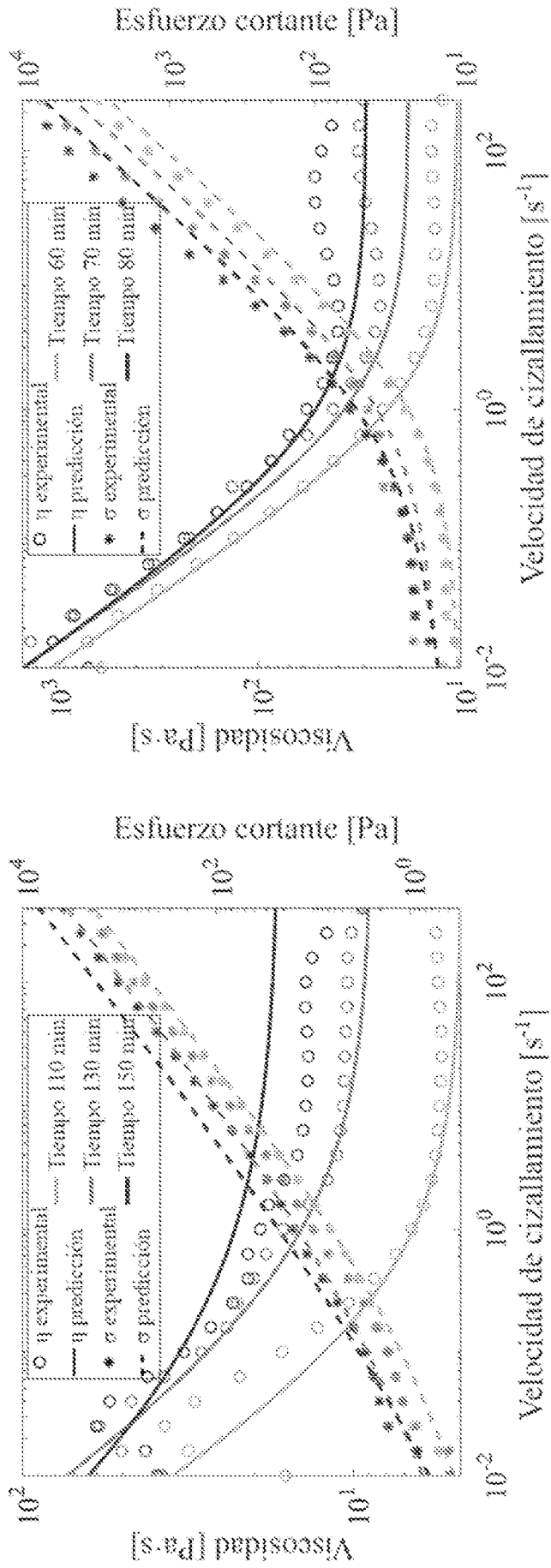


FIG. 8

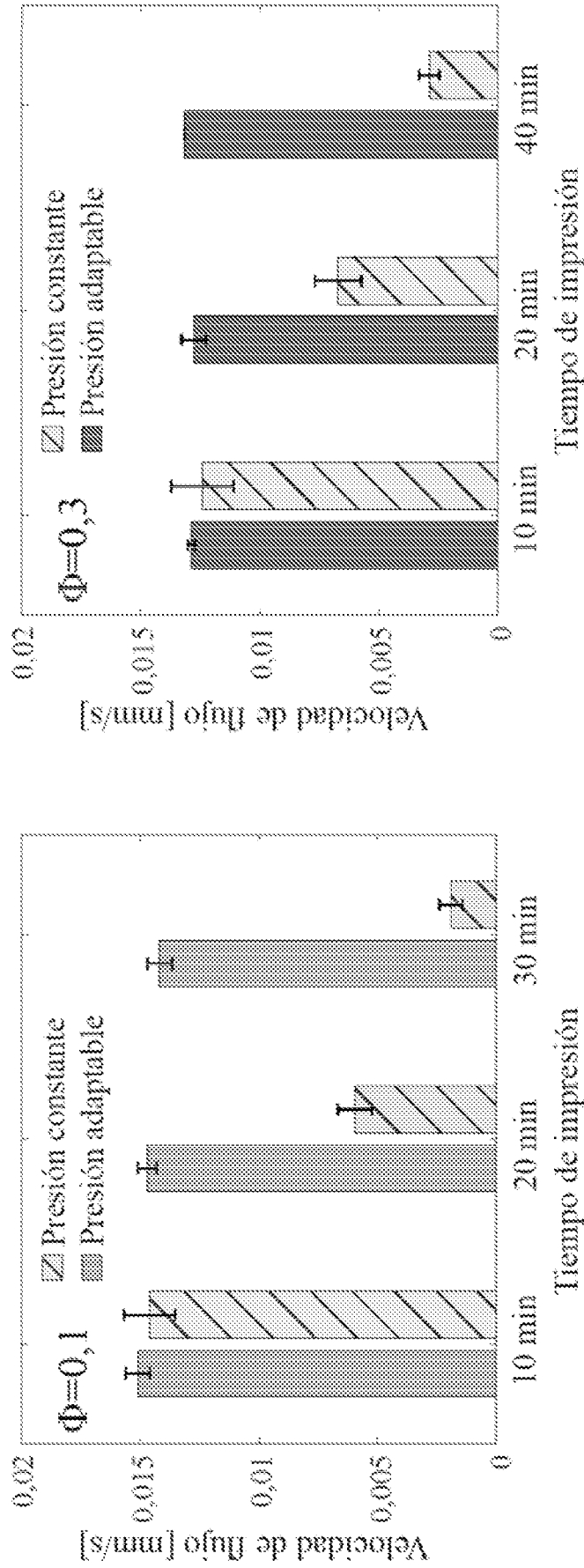


FIG. 9

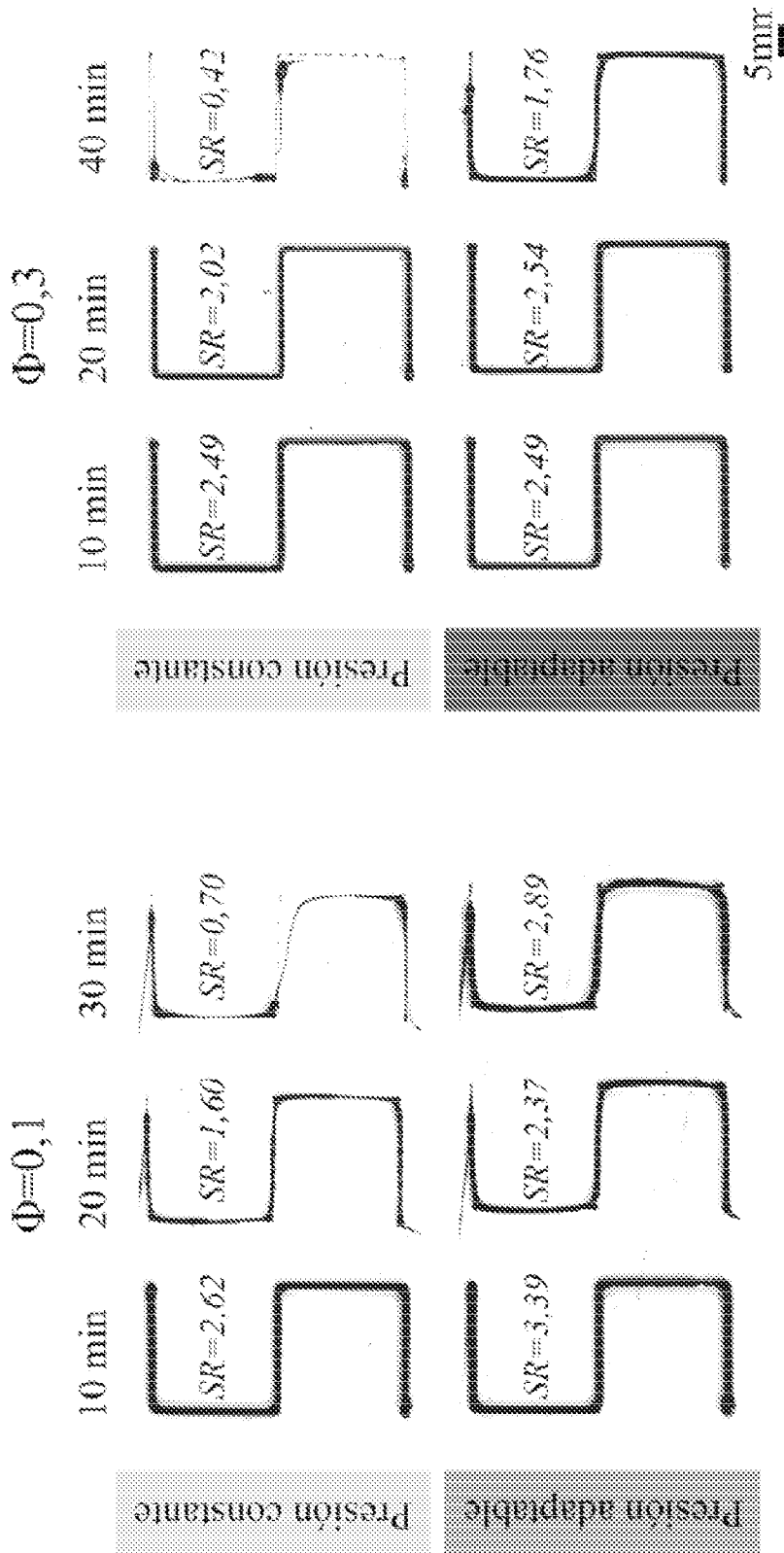
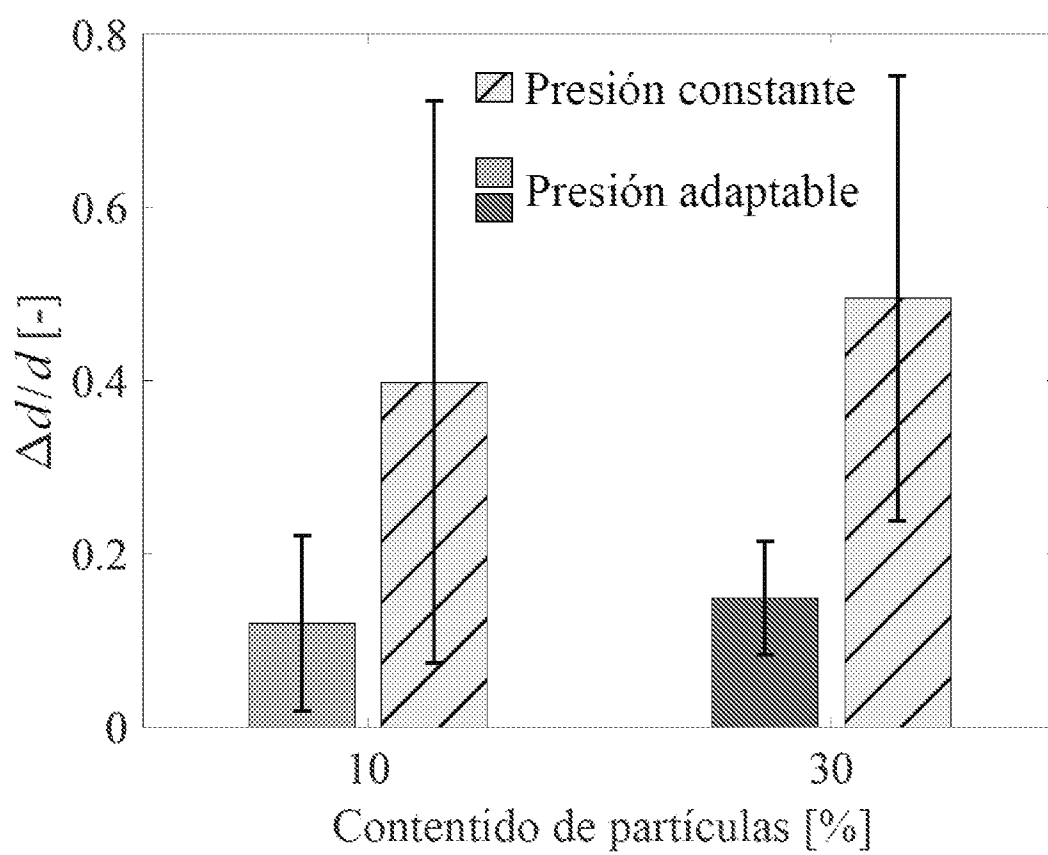


FIG. 10

**FIG. 11**

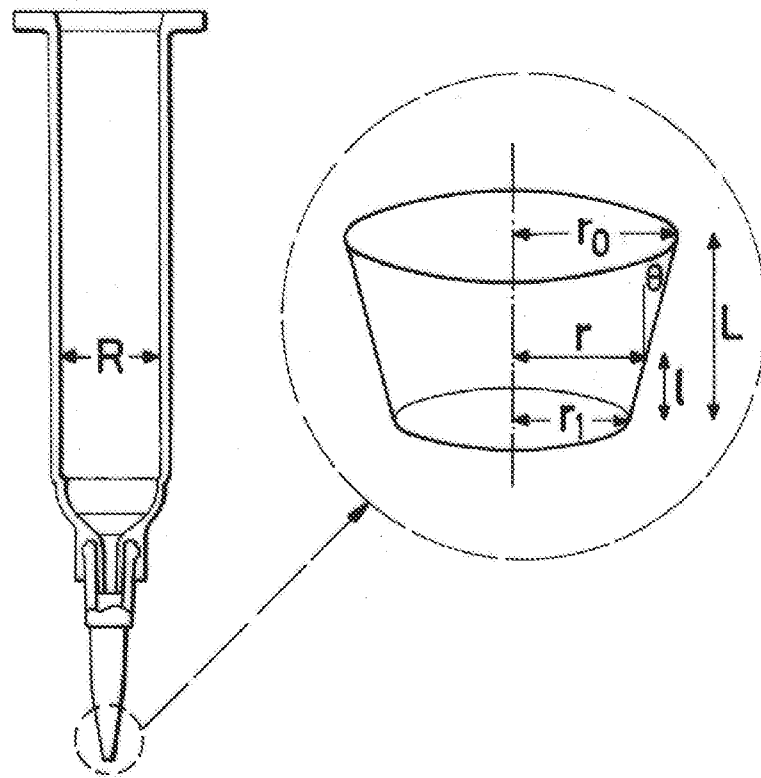


FIG. 12

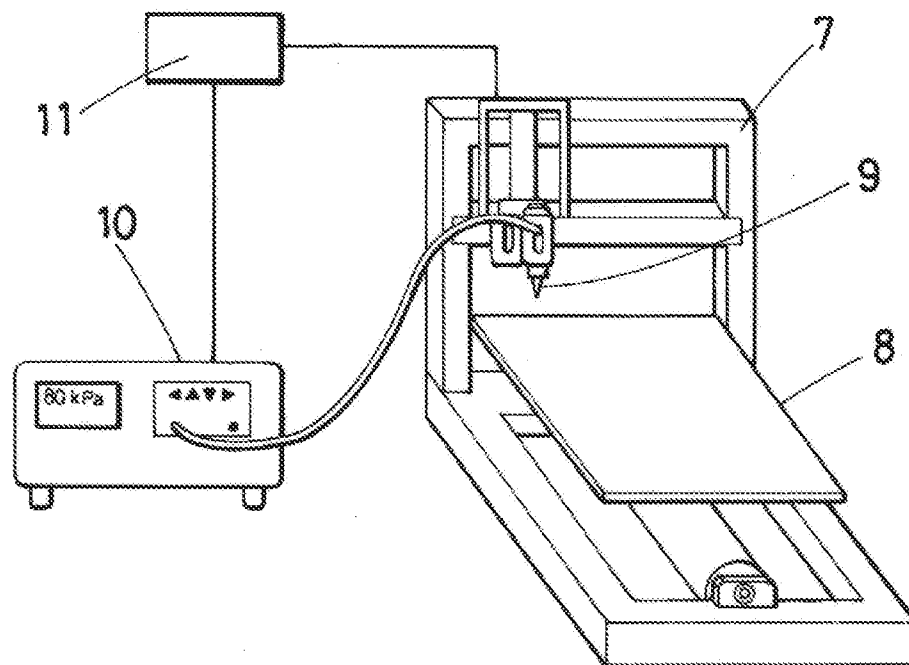


FIG. 13