



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00345**

(22) Data de depozit: **30/06/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2024 BOPI nr. **12/2024**

(71) Solicitant:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **IPRINT 3D DESIGN&CONSULTING S.R.L., STR.HORAȚIU, NR.5, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **STOICA RUSÂNDICA, ALEEA CPT. GH. DECUSEARA NR. 10A, BL. E2B, SC. 1, AP. 9, TECUCI, GL, RO;**
- **OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5, BL.D7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **GANCIAROV MIHAELA, STR.ZALELOR, NR.19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **CONSTANTINESCU-ARUXANDEI DIANA, ȘOS.MIHAI BRAVU, NR.297, BL.15A, SC.A, ET.1, AP.5, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SENIN RALUCA- MĂDĂLINA, STR. BÂRCA, NR.6, BL.M190, SC.1, ET.5, AP.32, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ȘUICĂ-BUNGHEZ IOANA RALUCA, STR.REZERVELOR NR.62, BL.3, ET.6, AP.99, SAT DUDU, COMUNA CHIAJNA, IF, RO;**
- **CAPRĂ LUIZA, CALEA FERENTARI, NR.1, BL.75A, SC.2, ET.3, AP.45, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **CĂLIN COSTIN, STR.ȘTIRBEI VODĂ, NR.4, BL.2, SC.4, ET.3, AP.132, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚIE DE CERNELURI LIANT PENTRU IMPRIMARE 3D, PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA ȘI PROCEDEU DE POST-PROCESARE A PIESELOR IMPRIMATE 3D CU CERNELURILE LIANT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de cerneluri liant pentru imprimare 3D cu jet de liant, obținută din ingrediente recuperate din co/subproduse agroindustriale, la un procedeu de obținere a compoziției și la un procedeu de post - procesare a pieselor 3D cu cernelurile obținute. Compoziția conform invenției conține următoarele ingrediente exprimate în procente masice: cel puțin 75% apă, 5...10% colorant extras din co/subproduse agroindustriale, un conținut de glicerină și propilenglicol > 5%, 0,5...1% alcool etoxilat, un conținut de polifenoli > 10 mg/g GAE, un conținut total de flavonoide > 1 mg/g echivalent catehină și o putere de colorare > 0,5 măsurată ca absorbantă (1 cm) la lungimea de undă $\lambda_{\max}$ pentru o diluție de 1 : 1000, de $\lambda_{\max}$: colorant roșu - 531 nm, colorant galben - 490 nm și colorant albastru - 618 nm, coloranții naturali fiind extrași din pulpă de morcov negru, varză roșie, petale din flori de crăiță și biomasă uscată de spirulină. Procedeu de obținere a compozițiilor cernelurilor - liant conform

invenției are următoarele etape: extracția asistată de ultrasunete la temperatura de $35 \pm 3^\circ\text{C}$ și o energie de 50 J, timp de 20 min., a 100 g de material vegetal cu 1000 ml solvent de extracție compus din etanol: glicerină: apă în raport de 0,7 : 0,05 : 0,25 (v/v) care conține 0,1% (v/v) HCl, separarea rezidului neextras prin centrifugare la 8800_{xg} și 4°C timp de 10 min., urmată de filtrarea supernatantului pe hârtie de filtru cu pori de 2...3 μm , re-extragerea rezidului cu 500 ml de același solvent în aceleași condiții de lucru, se centrifughează la 2100_{xg} și 4°C timp de 10 min. și se filtrează supernatantul pe aceeași hârtie de filtru, apoi se colectează extractele și concentratele acestora sub vid la 35°C, la evaporator rotativ, până la atingerea unui conținut de substanță uscată de 20% (m/v), iar tratamentul de post-procesare al pieselor imprimate 3D utilizează o soluție de alginat de sodiu de 2...3%.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



COMPOZIȚIE DE CERNELEURI LIANT PENTRU IMPRIMARE 3D, PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA ȘI PROCEDEU DE POST-PROCESARE A PIESELOR IMPRIMATE 3D CU CERNELEURILE LIANT

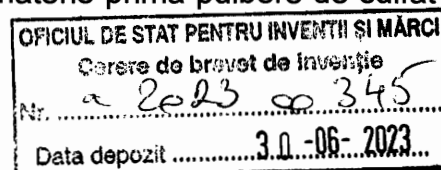
Prezenta invenție se referă la o compoziție de cerneluri-liant, alcătuită din ingrediente recuperate din co/subproduse agroindustriale, destinată imprimării 3D cu jet de liant, la un procedeu de obținere a acestei compoziții și la un procedeu de post-procesare a pieselor imprimate 3D cu cernelurile liant obținute.

Sunt cunoscute diferite tipuri de compoziții de cerneluri-liant folosite pentru imprimarea 3D cu jet de liant. Această tehnică de imprimare 3D cu jet de liant („binder jet”), cunoscută și sub denumirile de “imprimare 3D cu pat pulbere și jet de cerneală-liant” sau de „printare 3D de tip picătură pe pulbere”, este o tehnologie rapidă de prototipare și fabricație aditivă, care permite realizarea fizică a unor obiecte descrise de date digitale, cum ar fi un fișier CAD. În cadrul acestei tehnici, care a fost dezvoltată la începutul anilor 1990 la Massachusetts Institute of Technology – MIT (Gibson, Rosen, and Stucker 2014), liantul este utilizat selectiv pentru a genera obiecte 3D din pat de pulbere. În cazul imprimării 3D de tip „binder jet” sunt importante atât particulele de pulbere, cât și cernelurile-liant. Deși dezvoltată inițial pe baza tehnologiei pulberilor din metalurgie (Mostafaei et al. 2021), tehnica de imprimare 3D cu pat de pulbere și jet de cerneală liant și-a găsit aplicații în biomedicina personalizată (Vaz and Kumar 2021), stomatologie (Ozcan et al. 2022), farmacie (Sen et al. 2021), industrie alimentară (Leontiou et al. 2023), educație (Chen 2020), industria de divertisment (McMills 2017).

Proprietățile pieselor imprimate cu jet de liant depind de mai mulți factori: (i) *parametrii operaționali* (viteza de imprimare, întârzierea de imprimare a stratului, grosimea stratului), (ii) *proprietățile pulberii* (dimensiunea particulelor, compoziție, umiditate, curgere, umectare) și (iii) *liant* (concentrație, conținut de activator, tip de liant)(Chen and Zhao 2016; Hsu T. 2010).

Avantajele imprimării 3D cu jet de liant în comparație cu alte tehnologii de imprimare 3D sunt determinate de capacitatea de a crea produse cu conținut ridicat de componente solide, posibilitatea de fabricare aditivă a unor produse pe baza unor compoziții de materiale diverse și imprimarea ușoară a culorilor.

Un dezavantaj este cel al proprietăților mecanice ale pieselor imprimate 3D cu jet de liant. Un exemplu ilustrativ este al unuia dintre cele mai utilizate procedee de imprimare 3D cu jet de liant, în care se folosește ca materie primă pulbere de sulfat de



calciu semihidrat (ipsos, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). În acest proces se aplică o soluție de cerneală liant care constă în principal din apă cu aditivi (ceară furanică, 2-pirolidonă etc.). Acest liant permite o fixare și o întărire rapidă a pulberii. Cu toate acestea, acest proces este de obicei limitat la fabricarea de piese estetice, aplicații ergonomice sau modele. Această tehnică nu poate fi folosită pentru piese funcționale datorită fragilității pieselor obținute. În consecință, aplicabilitatea acestor piese este limitată, deoarece proprietățile lor mecanice sunt slabe (Castro-Sastre et al. 2020). Pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice se aplică de obicei tratamente post-procesare, ca de ex. sinterizarea, infiltrarea, tratamentul termic (Ziaee and Crane 2019).

Un alt dezavantaj al imprimării 3D cu jet de liant este cel al pigmentilor folosiți. De obicei se folosesc diferiți pigmenti de sinteză organică, pigmenti azo (mono, diazo și policiclici), pigmentii ftalocianici, pigmenti perilenici, pigmenti antrachinonici, nitro și nitrozo pigmenti. Exemple reprezentative de pigmenti ftalocianinici includ ftalocianină de cupru, Pigment Blue 15, Pigment Green 36. Exemple reprezentative de pigmenti antrachinonici includ pigment Red 43, pigment Red 177, pigment Red 216. Exemple reprezentative de pigmenti heterociclici includ pigment Yellow 1, 12, 13, 14, 17, 73, 90.

Acești pigmenti organici au o serie de dezavantaje. Pe lângă toxicologia structurii pigmentului în sine, este de asemenea necesar să se ia în considerare dacă anumite impurități, de ex. metalele grele, aminele aromatice, PCB-uri, care nu sunt îndepărtate în timpul procesului de fabricație, pot prezenta un risc, fie pentru procesatorul ulterior, pentru consumator sau pentru mediu. De asemenea, pigmentii organici prezintă probleme ecologice majore (Przystas and Zablocka-Godlewska 2019).

Au fost dezvoltate compoziții de cerneluri-liant care includ pigmenti naturali. Cererea de brevet CN110540774A dezvăluie o cerneală-liant comestibilă pentru imprimare cu jet, care conține un pigment natural de plante. Cerneala comestibilă de imprimare cu jet cuprinde următoarele componente în părți în greutate: 1-5 părți în greutate pigment natural din plante, 80-90 părți în greutate solvent comestibil, 5-10 părți în greutate liant comestibil și 4-10 părți în greutate dintr-un agent auxiliar comestibil, în care pigmentul natural al plantei este un antocian obținut din *Lycium ruthenicum*. Cerneala de imprimare are vâscozitate scăzută, bun în efect de vopsire, excelentă în performanță de imprimare, lipsită de toxicitate, comestibilă, aplicabilă la imprimarea suprafeței medicamentelor și decorarea suprafeței materialelor de ambalare din hârtie, direct aplicabilă la imprimarea suprafeței alimentelor, cum ar fi clătitele imprimate prin pulverizare, sau diferite alte tipuri de produse de patiserie.

Pentru colorarea comprimatelor imprimate 3D cu jet de liant, care conțineau cu agent anti-epileptic (lamotrigina) de uz pediatric au fost folosiți diverși pigmenți naturali - pigment *Monascus*, pigment de sfeclă roșie, pigment din spirulina, pigment din gardenie, pigment de cartof dulce violet, cărbune de bambus (Tagami et al. 2021).

Culoarea reprezintă un atribut senzorial important, de cele mai multe ori fiind în legătură directă cu succesul produsului pe piață. Un dezavantaj al pigmenților naturali este stabilitatea lor redusă, în special datorită degradării oxidative.

Problemă tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei compoziții de cerneluri-liant cu stabilitate ridicată față de oxidare.

Este un alt obiect al acestei invenții selectarea materiilor prime și a procedului de lucru pentru obținerea unor cerneluri liant cu ingrediente extrase din materii vegetale care să poată înlocui cernelurile sintetice utilizate în tehnica imprimării 3D cu pat pulbere și jet de cerneală-liant.

Este un alt obiect al acestei invenții dezvoltarea unei soluții pentru tratamentul post-procesare al pieselor imprimate 3D, destinat creșterii rezistenței mecanice a respectivelor piese.

Compoziția de cerneluri liant conform invenției are un conținut de apă mai mare de 75%, un conținut de colorant natural extras din co/subproduse agroindustriale cuprins între 5 și 10%, un conținut de glicerină și propilenglicol mai mare de 5 % și un conținut de alcool etoxilat între 0,5-1 %, un conținut total de polifenoli mai mare 10 mg/g GAE (echivalent acid galic) și un conținut total de flavonoide mai mare de 1mg/g echivalent catehină, și o putere de colorare de minimum 0,5 măsurată ca absorbanta (1 cm) la lungimea de undă $\lambda_{\max}$ pentru o diluție de 1:1000, de $\lambda_{\max}$: colorant roșu - 531 nm; colorant galben - 490 nm; colorant albastru - 618 nm.

Co/subproduse agroindustriale folosite pentru a produce coloranți naturali au fost: pulpă de morcov negru, *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens*, și varză roșie, *Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*, rezultată după extracția sucului, petale de flori de crăiță, *Tagetes erecta* și biomasă uscată de *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis*.

Procedul conform invenției este alcătuit din următoarele etape:

- Extracția asistată de ultrasunete, la temperatura de $35 \pm 3^\circ\text{C}$ și o energie de 50 J, timp de 20 min, a 100 g de material vegetal cu 1000 mL solvent de extracție, compus din etanol: glicerină: apă în raport de 0,7:0,05:0,25 (v/v) care conține 0,1% (v/v) HCl;

- Separarea reziduului neextras prin centrifugare la 8800xg și 4°C timp de 10 minute, urmată de filtrarea supernatantului pe hârtie de filtru cu dimensiunea porilor cuprinsă între 2 și 3 μm;
- Re-extragerea reziduului cu 500 mL din același solvent de extracție, compus din etanol: glicerină: apă în raport de 0,7:0,05:0,25 (v/v) care conține 0,1% (v/v) HCl, asistată de ultrasonare, în aceleași condiții, la temperatura de 35±3°C și o energie de 50 J, timp de 20 min, urmată de centrifugare la 2100xg și 4°C timp de 10 minute, și de filtrarea supernatantului pe hârtie de filtru cu dimensiunea porilor cuprinsă între 2 și 3 μm;
- Colectarea extractelor și concentrarea acestora sub vid la 35°C, la evaporator rotativ, până la atingerea unui conținut de substanță uscată de 20 % (m/v).

Pentru tratamentul de post-procesare al pieselor imprimate 3D cu ajutorul cernelurilor-liant se utilizează o soluție de alginat de sodiu de 2-3%, care crește rezistența mecanică datorită formării rețelei specifice de alginat de calciu.

Prezenta invenție are următoarele avantaje:

- Utilizează materiale naturale, regenerabile, pentru extracția unor pigmenți naturali, netoxici și biodegradabili, incluși în cernelurile liant destinate imprimării 3D cu jet;
- Favorizează extracția coloranților din materialul vegetal prin utilizarea unui bio-solvent, format dintr-un amestec etanol: apă: glicerină;
- Co-extrage antioxidanți naturali, polifenoli și flavonoide, care protejează pigmenții față de (foto)degradarea oxidativă;
- Pentru formularea finală a compoziției de cerneluri-liant concentrează amestecul similar solventului de extracție, până la atingerea unui conținut de substanță uscată de 20 % (m/v).
- Se utilizează o soluție de alginat 2-3 % pentru tratamentul post-procesare al pieselor 3D printate, prin care crește rezistența mecanică datorită formării rețelei specifice de alginat de calciu, de tip "cofraj de ouă".

În continuare se prezintă exemple de realizare care ilustrează invenția fără a o limita.

Exemplul 1. Pentru obținere de colorant roșu se folosește pulpă de morcov negru *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens*, co/subprodus de la extragerea sucului de morcovi. 100 g pulpă de morcov negru se introduc într-un pahar erlenmayer de 2000 ml, peste care se adaugă 1000 ml solvent de extracție format din amestec etanol: glicerină: apă în raport de 0,7:0,05:0,25 (v/v), care conține 0,1% (v/v) HCl. Amestecul rezultat se

ultrasonează pe baie de ultrasunete la 50J (de ex. Fritsch Laborette, Verder Scientific, Haan, Germania) la $35\pm 3^{\circ}\text{C}$, timp de 20 minute.

Reziduul de pulpă ne-extrasă fost separat de extractul în soluție de biosolvenți prin centrifugare la $8000\times g$ și 4°C (de exemplu pe o centrifugă Hettich 320R, operată la 8000 rpm și 4°C , cu un rotor de 110 mm), timp de 10 minute. Supernatantul a fost filtrat pe hârtie de filtru cu dimensiunea porilor cuprinsă între 2 și $3\ \mu\text{m}$ (de ex. Fisherbrand™ Grade 115 Cellulose, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, SUA). Reziduul centrifugat a fost reluat cu 500 mL din același solvent de extracție, etanol: glicerină: apă în raport de 0,7:0,05:0,25 (v/v), care conține 0,1% (v/v) HCl. S-au repetat etapele de extracție asistată cu ultrasunete pe baie de ultrasunete la 50J, la $35\pm 3^{\circ}\text{C}$, timp de 20 minute. Reziduul neextras a fost separat prin centrifugare la $8000\times g$ și 4°C , iar supernatantul a fost filtrat pe hârtie de filtru cu dimensiunea porilor cuprinsă între 2 și $3\ \mu\text{m}$. Extractele au fost reunite și concentrate la evaporator rotativ sub vid, la 35°C (de ex. Hei-VAP Core, Heidolph, Schwabach, Germania), până la atingerea unui conținut de 20% (m/v) substanță uscată. Extractul a fost caracterizat în ceea ce privește conținutul total de polifenoli, exprimat în mg/g echivalent acid galic (GAE), conținutul total de flavonoide, exprimat în mg/g echivalent de catehină. Extractul are un conținut total de polifenoli mai mare 10 mg/g GAE și un conținut total de flavonoide mai mare de 1mg/g echivalent catehină. Puterea de colorare este de minimum 0,5 măsurată ca absorbanta (1 cm) pentru o diluție de 1:1000, la λ max. de 531 nm.

Exemplul 2. Se lucrează ca în exemplul 1 cu următoarele diferențe: materialul vegetal utilizat constă din flori de crăiță (*Tagetes erecta* L.). Extractul are un conținut total de polifenoli mai mare 10 mg/g GAE și un conținut total de flavonoide mai mare de 1mg/g echivalent catehină. Puterea de colorare este de minimum 0,5 măsurată ca absorbanta (1 cm) pentru o diluție de 1:1000, la λ max. de 490 nm.

Exemplul 3. Se lucrează ca în exemplul 1 cu următoarele diferențe: materialul utilizat constă din biomasă uscată de *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis*. Extractul are un conținut total de polifenoli mai mare 10 mg/g GAE și un conținut total de flavonoide mai mare de 1mg/g echivalent catehină. Puterea de colorare este de minimum 0,5 măsurată ca absorbanta (1 cm) pentru o diluție de 1:1000, la λ max. 618 nm.

Exemplul 4. Se lucrează ca în exemplul 1 cu următoarele diferențe: materialul vegetal utilizat constă din pulpă de *Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*, rezultată după extracția sucului. Extractul are un conținut total de polifenoli mai mare 10 mg/g GAE și un conținut total de flavonoide mai mare de 1mg/g echivalent catehină. Puterea de colorare

este de minimum 0,5 măsurată ca absorbanta (1 cm) pentru o diluție de 1:1000, la λ max. de 531 nm.

Exemplu 4. Se utilizează compozițiile pentru imprimare 3D. Materialul de bază constă în sulfat de calciu semihidratat – ipsos. Adăugarea de apă în liant determină întărirea pudrei și transformarea sulfatului de calciu demihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) în sulfat de calciu dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Pentru tratamentul de post-procesare se utilizează o soluție de alginat de sodiu de 3%, care crește rezistența mecanică datorită formării rețelei specifice de alginat de calciu.

Exemplu 5. Se lucrează la fel ca în exemplu 4, cu diferență că soluția de alginat de sodiu este de 2%.

Fișă bibliografică.

- Castro-Sastre, M. A., A. I. Fernandez-Abia, J. Piep, P. Rodriguez-Gonzalez, and J. Barreiro. 2020. 'Towards Functional Parts by Binder Jetting Calcium-Sulphate with Thermal Treatment Post-Processing', *Materials (Basel)*, 13.
- Chen, Han, and Yaoyao Fiona Zhao. 2016. 'Process parameters optimization for improving surface quality and manufacturing accuracy of binder jetting additive manufacturing process', *Rapid Prototyping Journal*, 22: 527-38.
- Chen, Pai-Hsun. 2020. 'The Design of Applying Gamification in an Immersive Virtual Reality Virtual Laboratory for Powder-Bed Binder Jetting 3DP Training', *Education Sciences*, 10: 172.
- Gibson, I., D.W. Rosen, and B. Stucker. 2014. *Additive manufacturing technologies; Vol. 17* (Springer: New York,).
- Hsu T., Lai W. 2010. 'Manufacturing parts optimization in the three-dimensional printing process by the Taguchi method.', *J. Chin. Inst. Eng.*, doi: 10.1080/02533839.2010.9671604., 33.
- Leontiou, Areti, Stavros Georgopoulos, Vassilios K. Karabagias, George Kehayias, Anastasios Karakassides, Constantinos E. Salmas, and Aris E. Giannakas. 2023. 'Three-Dimensional Printing Applications in Food Industry', *Nanomanufacturing*, 3: 91-112.
- McMills, Anne E. 2017. *3D printing basics for entertainment design* (Taylor & Francis).
- Mostafaei, A., A. M. Elliott, J. E. Barnes, F. Z. Li, W. D. Tan, C. L. Cramer, P. Nandwana, and M. Chmielus. 2021. 'Binder jet 3D printing? Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges*', *Progress in Materials Science*, 119.
- Ozcan, M., E. B. Magini, G. M. Volpato, A. Cruz, and C. A. M. Volpato. 2022. 'Additive Manufacturing Technologies for Fabrication of Biomaterials for Surgical Procedures in Dentistry: A Narrative Review', *Journal of Prosthodontics-Implant Esthetic and Reconstructive Dentistry*, 31: 105-35.
- Przystas, W., and E. Zablocka-Godlowska. 2019. 'Mixture of dyes - study of zootoxicity and removal by selected fungal strains', *Ecological Chemistry and Engineering*, 26: 99-112.
- Sen, K., T. Mehta, S. Sansare, L. Sharifi, A. W. K. Ma, and B. Chaudhuri. 2021. 'Pharmaceutical applications of powder-based binder jet 3D printing process - A review', *Advanced Drug Delivery Reviews*, 177.
- Tagami, Tatsuaki, Erina Ito, Risako Kida, Kiyomi Hirose, Takehiro Noda, and Tetsuya Ozeki. 2021. '3D printing of gummy drug formulations composed of gelatin and an HPMC-based hydrogel for pediatric use', *International Journal of Pharmaceutics*, 594: 120118.
- Vaz, V. M., and L. Kumar. 2021. '3D Printing as a Promising Tool in Personalized Medicine', *Aaps Pharmscitech*, 22.
- Ziaee, Mohsen, and Nathan B Crane. 2019. 'Binder jetting: A review of process, materials, and methods', *Additive Manufacturing*, 28: 781-801.

Revendicări

1. Compoziția de cerneluri liant conform invenției **caracterizată prin aceea că** are un conținut de apă mai mare de 75%, un conținut de colorant natural extras din co/subproduse agroindustriale cuprins între 5 și 10%, un conținut de glicerină și propilenglicol mai mare de 5 % și un conținut de alcool etoxilat între 0,5-1 %, un conținut total de polifenoli mai mare 10 mg/g GAE și un conținut total de flavonoide mai mare de 1mg/g echivalent catehină, și o putere de colorare de minimum 0,5 măsurată ca absorbanta (1 cm) la lungimea de undă $\lambda_{\max}$ pentru o diluție de 1:1000, de $\lambda_{\max}$: colorant roșu - 531 nm; colorant galben - 490 nm; colorant albastru - 618 nm.
2. Co/subproduse agroindustriale folosite pentru a produce coloranți naturali conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** sunt: pulpă de morcov negru, *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens*, și varză roșie, *Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*, rezultată după extracția sucului, petale de flori de crăiță, *Tagetes erecta* și biomasă uscată de *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis*.
3. Procedeu de obținere a compozițiilor de cerneluri-liant conform invenției **caracterizat prin aceea că** este alcătuit din următoarele etape: extracția asistată de ultrasunete, la temperatura de $35\pm 3^{\circ}\text{C}$ și o energie de 50 J, timp de 20 min, a 100 g de material vegetal cu 1000 mL solvent de extracție, compus din etanol: glicerină: apă în raport de 0,7:0,05:0,25 (v/v) care conține 0,1% (v/v) HCl; separarea reziduuului neextras prin centrifugare la 8800xg și 4°C timp de 10 minute, urmată de filtrarea supernatantului pe hârtie de filtru cu dimensiunea porilor cuprinsă între 2 și 3 μm ; re-extragerea reziduuului cu 500 mL din același solvent de extracție, compus din etanol: glicerină: apă în raport de 0,7:0,05:0,25 (v/v) care conține 0,1% (v/v) HCl, asistată de ultrasonare, în aceleași condiții, la temperatura de $35\pm 3^{\circ}\text{C}$ și o energie de 50 J, timp de 20 min, urmată de centrifugare la 2100xg și 4°C timp de 10 minute, și de filtrarea supernatantului pe hârtie de filtru cu dimensiunea porilor cuprinsă între 2 și 3 μm ; colectarea extractelor și concentrate acestora sub vid la 35°C , la evaporator rotativ, până la atingerea unui conținut de substanță uscată de 20 % (m/v).
4. Procedeu pentru tratamentul de post-procesare al pieselor imprimate 3D cu ajutorul cernelurilor-liant, conform invenției, **caracterizat prin aceea că** utilizează o soluție de alginat de sodiu de 2-3%, care crește rezistența mecanică datorită formării rețelei specifice de alginat de calciu.