



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01076

(22) Data de depozit: 11/12/2017

(41) Data publicării cererii:
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPL.
INDEPENDENȚEI NR. 202, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• DIMONIE OLGA DOINA AFINA,
ALEEA BAIA DE ARIES, NR. 2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• GRIGORE MĂDĂLINA ELENA,
STR.VICTORIEI, BL.L21, SC. C, ET.2, AP.4,
COSTEȘTI, AG, RO;

• CONSTANTIN VIRGIL, STR.TULNICI
NR.10, BL.40, SC.2, ET.2, AP.72,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• DONCEA SANDA MARIA,
ALEEA STĂNILĂ NR.6, BL.H10, SC.B, ET.2,
AP.29, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• STOICA RUSANDICA,
STR. CPT.GHEORGHE DECUSEARĂ
NR. 10A, BL. E2B, SC. 1, AP. 9, TECUCI,
GL, RO;
• GRIGORESCU RAMONA MARINA,
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A, SC. 1,
ET. 2, AP. 10, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU REALIZAREA
DE POLIMERI REGENERABILI CU REOLOGIE
CONTROLATĂ PENTRU IMPRIMAREA 3D

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție polimerică și la un procedeu pentru obținerea acesteia pentru realizarea de polimeri regenerabili cu reologie controlată pentru imprimare 3D. Compoziția, conform invenției, este constituită în procente masice din 83...90% acid polilactic, și 9% poli(caprolactonă), sau 15% plastifiant tributilcitraț, până la 1% TiO₂, precum și 1% stabilizator termooxidativ. Procedeu, conform invenției, constă în uscarea acidului polilactic până la un conținut de

umiditate relativă de 250 ppm, se amestecă în stare solidă cu modificatori specifici, după care amestecul se compoandază în extruder cu doi melci, la temperatura de 135...210°C și 20...50 rpm, rezultând granule polimerice având proprietăți controlate în stare topită și solidă adecvate pentru prelucrare prin imprimare 3D.

Revendicări: 4



COMPOZITIE SI PROCEDEUL PENTRU REALIZAREA DE POLIMERI REGENERABILIT CU REOLOGIE CONTROLATA PENTRU IMPRIMARE 3D

DESCRIERE

Inventia se refera la o compozitie si un procedeu pentru realizarea de polimeri regenerabili cu proprietati controlate in stare topita (rezistenta topiturii la curgere) si in stare solida (ductilitatea, flexibilitatea, comportarea termica etc.) destinata prelucrării in produs finit prin imprimare 3D pentru aplicatii flexibile.

Spre deosebire de *tehnica de fabricatie clasica (substractiva)* care realizeaza produse din blocuri de material, prin indepartarea partilor in surplus, in *fabricatie cumulativa (aditiva sau imprimare 3D)*, obiectul finit se formeaza prin depunerea, cu ajutorul computerului, a unor straturi succesive de material cu grosimea foarte mica, unul dupa altul, pana la atingerea formei dorite. Fabricatia *aditiva / cumulativa* prezinta avantajul ca permite obtinerea unor produse complexe cu forme si proprietati mult mai bine corelate cu cerintele pietii. Se pot obtine pe aceasta cale *ansamble integrate, piese de precizie, personalizate, cu proprietati specifice, performante si forme speciale, de mare complexitate*, care ar fi dificil de obtinut prin tehnici conventionale din numeroase motive printre care, in cazul reperelor plastice, si pretul ridicat generat de constructia matritelor. Desi, conceptul este foarte vechi intrucat se pare ca a fost folosit la construirea piramidelor egiptene, acesta s-a impus in special la sfarsitul anilor 80 si inceputul decadei 90 si este considerat un procedeu revolutionar a carui aplicare in masa va genera cea de a treia revolutie tehnica a omenirii. In imprimarea 3D se folosesc *roboti* care sunt cunoscuti ca *imprimante 3D*. Straturile care se depun succesiv pot fi considerate sectiuni orizontale subtiri prin sectiunea transversala a produsului obtinut prin imprimare 3D. Aplicarea fabricatie aditive la scara se bazeaza pe procese de prototipare rapida care au in vedere reducerea timpului pana la constituirea prototipurilor (reprezentarea produsului si folosirea acestuia pentru analiza, proiectare si evaluare). Se considera ca generalizarea acestei tehnici de fabricatie, aparuta in jurul anilor 80 din deceniul trecut, *va constitui o noua revolutie tehnologica mondiala* [1, 2, 3].

Polimerii de provenienta conventionala sau neconventionala se folosesc cu precadere in imprimarea 3D intrucat se pot transforma in tipuri de materiale cu cele mai diverse proprietati care se pot utiliza in domenii in care sunt necesare performante calitative cum ar fi: dispozitive medicale, ambalaje alimentare si farmaceutice, produse electronice, componente de avion, componente de automobile, etc. Piata bioplasticeilor este reprezentata in procent de 50 % de *amidonul termoplastic*, plastice pe baza de *celuloza* (ester ai celulozei, celluloid), *poliesteri alifatici* (polihidroxialcanoati (PHA) precum poli-3-hidroxi-butirat (PHB)), *acid polilactic* (PLA), poliamida 11 (PA 11 -derivat din ulei natural), *polietilena* (PE-derivat din porumb prin fermentatie), policlorura de vinil(PVC), polietilen tereftalat(PET), bioplastice modificate genetic. Industrial amidonul este compoundat cu poliesteri biodegradabili policaprolactona (PCL), copolimer (butilen adipat – tereftalat(PAT)).

PLA este un polimer cu rezistenta mecanica inalta, excelente proprietati optice, biocompatibil, biodegradabil, dar destul de rigid, casant la temperatura camerei intrucat are temperatura tranzitiei sticloase, in functie de structura chimica, in jurul valorii de 50°C

Reologia este știința care studiază interdependența între solicitările mecanice, răspunsul corpurilor și proprietățile acestora. Această știință stabilește modelele matematice care descriu comportamentul corpurilor supuse la solicitări. Dacă o solicitare acționează asupra unor macromolecule atunci acestea se pot orienta în direcția forței care acționează asupra lor sau pot curge unele pe lângă celelalte. Comportarea reologică a topiturilor materialelor polimerice este de tip viscoelastic și este influențată de timp. În deformarea viscoasă energia de deformare este disipată, iar în cea elastică energia de deformare este acumulată. Comportarea reologică controlează structura morfologică și proprietățile materialului în stare solidă

Plastifierea amestecurilor polimerice de proveniență neregenerabilă sau regenerabilă este o operație care se realizează la transformarea acestora, prin tehnici din topitura, în produs finit, în scopul îmbunătățirii unor proprietăți cum ar fi: prelucrabilitate, flexibilitate, extensibilitate etc. [4].

În scopul obținerii unor materiale polimerice pe baza de PLA se cunoaște o compoziție și un procedeu de obținere a acestora în varianta stratificată care prezintă dezavantajul că folosește pentru aditivare uleiul de argan și cel de samburi de cireșe, aditivi care au stabilitate termică mică și de aceea pentru introducerea în matricea polimerică necesită procedee laborioase, costisitoare, cel puțin din punct de vedere al consumului de manoperă, altele decât cele de prelucrare din topitura. Această compoziție este destinată confecționării de ambalaje alimentare [5].

În scopul obținerii unor materiale polimerice pe baza de PLA se mai cunoaște o compoziție și un procedeu de obținere prin tehnici din topitura care însă sunt concepute pentru aplicații biomedicale, întrucât principalele proprietăți sunt cele antimicrobiene și antioxidante și care conțin, pe lângă polimerul regenerabil și ulei de soia epoxidat, colagen hidrolizat, vitamina E, nanoparticule de argint ca agent antimicrobian eficient [6].

Soluțiile din stadiul tehnic prezintă dezavantajul că nu pot fi extinse și utilizate și în alte domenii, uneori chiar și după modificări de fond.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este găsirea componentelor, a modului de asociere a acestora și a procedurii de lucru care conduce la realizarea unui material regenerabil care rezolvă problema rigidității avansate și a casantei la temperatura camerei a PLA și care are proprietăți reologice controlate în stare topită (rezistența topiturii la curgere) și în stare solidă (ductilitatea, flexibilitatea, comportarea termică etc.) prelucrabil în fire polimerice regenerabile, flexibile și etirabile, cu energie de rupere controlabilă destinate transformării în produs finit prin imprimare 3D.

Compoziția conform invenției înalță dezavantajele specifice PLA prin aceea că este constituită din 100 % acid polilactic, (5-40) % poli(ε caprolactona) de preferință (5 – 15) % și/sau (5- 60) % de preferință (10 – 25)% plastifianți compatibili cu polimerul care au o astfel de structură chimică, încât permit stabilirea unor legături polare cu polimerul generând amestecuri omogene care nu prezintă fenomenul de migrare în timpul utilizării ca produs, (0.01-0.5) % de preferință (0.01 – 0.1) % stabilizatori termooxidativi uzuali în industria polimerilor sintetici sau regenerabili și (0.1 – 5) % de preferință (0.1 – 0.5) % colorant sub formă de concentrate în PLA cu masă moleculară mică, în nuanță impusă de aplicație și este prelucrabil în fire polimerice regenerabile, flexibile și etirabile, cu energie de rupere controlabilă destinate transformării în produs finit prin imprimare 3D.

Procedeu de realizare a unei compozitii regenerabile care inlatura dezavantajele specific PLA legate de rigiditatea avansata si a casantei la temperatura camerei a PLA prin aceea ca, in scopul realizarii unui material regenerabil care are proprietati reologice controlate in stare topita (rezistenta topiturii la curgere) si in stare solida (ductilitatea, flexibilitatea, comportarea termica etc.) prelucrabil in fire polimerice regenerabile, flexibile si etirabile, cu energie de rupere controlabila destinate transformarii in produs finit prin imprimare 3D, inainte de prelucrarea din topitura, PLA este uscat la vid timp de 10 – 20 ore de preferinta 13 – 17 ore pana la un continut relativ de umiditate pana la mai putin de 0.01 – 0.025 % sau in etuve cu circulatie de aer la viteza de 0.04 m³/min.kg, timp de 4 ore-6 ore la temperaturi de 43 – 120°C, de preferinta 40 °C – 60°C timp de 6 ore pentru variantele amorfe si 80°C -100°C si 4 ore pentru cele cristaline dupa care, in urma unor cantitati prestabilite din granule de PLA uscate sunt amestecate, in stare solida cu cantitati prestabilite de poli(ε caprolactona) si/sau plastifianti, stabilizatorii termooxidativi si concentrate de culoare, urmand ca in etapa urmatoare, amestecul PLA cu modificatorii specifici sa fie compoundati in topitura intr-un extruder cu doi melci cu raport L/D 30 – 60, de preferint 40 – 55 care lucreaza la 125°C – 220°C de preferinta (145°C – 200°C) si 20 – 100 rpm de preferinta 20 – 50 rpm, iar in final granulele astfel obtinute se transforma in filament utilizate in imprimarea 3D.

Compozitia si procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Elaborarea noului tip de material pe baza de PLA se bazeaza pe modelele conceptuale inovative, de interes stiintific, tehnic si comercial.
- Propune o metoda de eliminare a celor deficiente majore specifice PLA utilizat la imprimarea 3D legate de rigiditatea excesiva si casanta la temperatura camerei cu transformarea PLA intr-un material regenerabil care are proprietati reologice controlate in stare topita (rezistenta topiturii la curgere) si in stare solida (ductilitatea, flexibilitatea, comportarea termica etc.) prelucrabil in fire polimerice regenerabile, flexibile si etirabile, cu energie de rupere controlabila destinate transformarii in produs finit prin imprimare 3D corespunzatoare pentru utilizare in domenii performante;
- Potentialul de comercializare al noului material regenerabil este corelat direct cu faptul ca imprimarea 3D este in expansiune inclusiv in Romania.
- Diversificarea ofertei de produse a fabricantului va contribui la crearea de noi pietee pentru societate si transformarea intr-un producator unic al unui material destinat prelucrarii in produs finit printr-o tehnica revolutionara si anume imprimarea 3D.
- Protejeaza mediului si reduce incalzirea globala prin diminuarea cantitatilor de CO₂ eliminata in natura ca urmare a arderii combustibililor fosili consecinta a inlocuirii acestora cu material polimerice de provenienta regenerabila;

In continuare se dau cateva exemple de realizare a procedului conform conventiei:

Exemplul 1

Se usuca 90 de kg de PLA timp de 5 ore la 85°C, in etuve cu circulatie de aer, dupa care se amesteca, la temperatura mediului, timp de 10 min, intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastic de provenienta conventional sau regenerabila cu 9 kg de poli(ε caprolactona) si 1 kg de Irganox 1010, iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoandeaza intr-un extruder cu doi melci, cu raportul lungime melc (L) / diametru melc (D) de 45, la temperaturi, de la alimentare-pe duza de 135°C – 190°C – 160°C si viteza de rotatie de 50 rpm. Filamentele rezultate se racec in baie de apa dupa care, inainte de granula, se usuca intr-un dispozitiv de uscare la temperatura de 110°C urmand ca apoi firele sa fie granulate intr-un granulator uzual in industria polimerilor sintetici si/sau regenerabili, iar granulele astfel obtinute se pastreaza in saci sigilati, urmand ca daca in procesele ulterioare de prelucrare in produs finit prin imprimare 3D a granulelor nu se consuma intreaga cantitate ambalajele sa fie resigilate. Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Temperatura tranzitiei sticloase, °C, D3418	37
2	Rezistenta la curgere a topiturii, Pa * s	2200
3	Rezistenta la tractiune la curgere, Mpa, D638	15
4	Modul la tractiune, Mpa, D638	790
6	Alungire la rupere, %, D638	23

Exemplul 2

Se usuca 83 de kg de PLA, timp de 4 ore la 80°C, in etuva cu circulatie de aer, dupa care se amesteca, la temperatura mediului, timp de 10 min, intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastic de provenienta conventional sau regenerabila cu 15 kg de tributil citrate, 1 kg de Irganox 900 (amestec sinergetic 80 % Irgafos 168 si 20 % Irganox 1076) si 1 kg TiO₂, iar apoi, amestecul solid astfel obtinut se compoandeaza intr-un extruder cu doi melci, cu raportul lungime melc (L) / diametru melc (D) de 47, la temperaturi, de la alimentare-pe duza de 125°C – 170°C – 150°C si viteza de rotatie de 35 rpm. Filamentele rezultate se racec in baie cu apa dupa care, inainte de granulare, se usuca intr-un uscator la temperatura de 110°C urmand ca apoi firele sa fie granulate, intr-un granulator usual in industria polimerilor sintetici si/sau regenerabili iar granulele astfel obtinute se pastreaza in saci sigilati, urmand ca, daca in procesele ulterioare de prelucrare in produs finit prin imprimare 3D a granulelor nu se consuma intreaga cantitate ambalajele sa fie resigilate. Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Temperatura tranzitiei sticloase, °C, D3418	27
2	Rezistenta la curgere a topiturii, Pa *s	2500
3	Rezistenta la tractiune la curgere, MPa, D638	10
4	Modul la tractiune, MPa, D638	590
6	Alungire la rupere, %, D638	120

COMPOZITIE SI PROCEDEUL PENTRU REALIZAREA DE POLIMERI REGENERABILI CU REOLOGIE CONTROLATA PENTRU IMPRIMARE 3D

REVEDICARI

1. Compozitie pentru realizarea de polimeri regenerabili cu proprietati controlate in stare topita (rezistenta topitului la curgere) si in stare solida (ductilitatea, flexibilitatea, comportarea termica etc.) destinata prelucrarii in produs finit prin imprimare 3D, **caracterizata prin aceea ca este constituita din 100 % acid polilactic (5-20) % poli(ϵ caprolactona) si/sau (5-40) % plastifianti compatibili cu polimerul care au o astfel de structura chimica incat pot stabili legaturi polare cu polimerul si de aceea creaza impreuna cu acesta amestecuri omogene si nu migreaza in timpul utilizarii produsului finit obtinut din compositie, (0.01-0.15) % stabilizatori termooxidativi** uzuali in industria polimerilor sintetici sau regenerabili, care sunt necesari pentru a conferi protectie in timpul procedului de obtinere a compositiei, a celui de transformare a acesteia in filament si apoi in timpul prelucrarii acestora prin imprimare 3D si (0.1 – 0.5) % **colorant sub forma de concentrate in PLA cu masa moleculara mica**, in nuanta impusa de aplicatie.
2. Compozitie conform revendicarii 1 **caracterizat prin aceea ca plastifiantii** cu ajutorul carora se controleaza proprietatile PLA in stare topita (reologice) pot fi polietilen glicoli cu diferite mase moleculare, citrati (trietil citrate, tributil citrate, acetil-trietil citrate), citrate de tip esteri maleinizati, adipati, oligomeri ai acidului polilactic, triacetine, de preferinta un plastifiant cu masa moleculara inalta cum ar fi PEG cu masa moleculara medie gravimetrica de 1500 g mol^{-1} sau 4000 g mol^{-1} folositi in concentratie de (2 – 40)% de preferinta 10 – 15 % pentru a scadea temperatura tranzitiei sticloase cu 20 - 30°C
3. Procedeu de obtinere a unei compositii conform revendicarii 1 destinata prelucrarii in produs finit prin imprimare 3D, **caracterizat prin aceea ca**, intr-o prima etapa PLA este uscat la pana la un continut de umiditate relativa de 250 ppm in aparatura uzuala pentru aceasta operatie din industria polimerilor sintetici si regenerabili, dupa care, in etapa a doua cantitati presabilite din PLA uscat se amesteca, in stare solida cu poli(ϵ caprolactona), stabilizatorii termooxidativi si concentrate de culoare, iar daca plastifiantul este lichid amestecarea se realizeaza dupa tehnica “dry blend” uzuala in industria polimerilor sintetici si/sau regenerabili, urmand ca in etapa a treia, amestecul PLA cu modificatorii specifici sa fie compoundati in topitura intr-un extruder cu doi melci cu raport L/D 30 – 60, de preferinta 40 – 55 care lucreaza la 135°C – 210°C si 20 – 50 rpm
4. Procedeu de realizare a compositiei conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca inainte de prelucrarea din topitura polimerul este uscat la vid timp de 10 – 20 ore de preferinta 13 – 17 ore pana la un continut relativ de umiditate pana la mai putin de 0.01 – 0.025 % sau in etuve cu circulatie de aer la viteza de 0.04 m³/min.kg, timp de 4 ore-6 ore la temperaturi de 43 – 120°C, de preferinta 40 °C – 60°C timp de 6 ore pentru variantele amorfe si 80°C -100°C si 4 ore pentru cele cristaline. Granulele obtinute prin compoundare se vor supune aceluiasi proces de uscare, desfasurat in aceleasi conditii inainte de prepararea epruvetelor pentru caracterizare sau de extruderea filamentelor destinate imprimarii 3D sau de mausrare a proprietatilor pe epruvetele obtinute din noile granule.