



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01076**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2022** BOPI nr. **3/2022**

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 107236270 A; CN 106543662 A**

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

Examinator: ing. **ANCA MARINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

# RO 133420 B1

1           Invenția se referă la o compoziție și un procedeu pentru realizarea de polimeri  
regenerabili cu proprietăți controlate în stare topită (rezistența topiturii la curgere) și în stare  
3       solidă (ductilitatea, flexibilitatea, comportarea termică etc.) destinată prelucrării în produs finit  
prin imprimare 3D pentru aplicații flexibile.

5           Spre deosebire de tehnica de fabricație clasică (substractivă) care realizează produse  
din blocuri de material, prin îndepărtarea părților în surplus, în fabricație cumulativă (aditivă  
7       sau imprimare 3D), obiectul finit se formează prin depunerea, cu ajutorul computerului, a  
unor straturi succesive de material cu grosimea foarte mică, unul după altul, până la atin-  
9       gerea formei dorite. Fabricația aditivă/cumulativă prezintă avantajul că permite obținerea  
unor produse complexe cu forme și proprietăți mult mai bine corelate cu cerințele pieții. Se  
11      pot obține pe această cale ansamble integrate, piese de precizie, personalizate, cu pro-  
rietăți specifice, performante și forme speciale, de mare complexitate, care ar fi dificil de  
13      obținut prin tehnici convenționale din numeroase motive printre care, în cazul reperelor  
plastice, și prețul ridicat generat de construcția matrițelor. Deși, conceptul este foarte vechi  
15      întrucât se pare că a fost folosit la construirea piramelor egiptene, acesta s-a impus în  
special la sfârșitul anilor 80 și începutul decadei 90 și este considerat un procedeu revoluțio-  
17      nar a cărui aplicare în masă va genera cea de a treia revoluție tehnică a omenirii. În imprima-  
rea 3D se folosesc roboți care sunt cunoscuți ca imprimante 3D. Straturile care se depun  
19      succesiv pot fi considerate secțiuni orizontale subțiri prin secțiunea transversală a produsului  
obținut prin imprimare 3D. Aplicarea fabricație aditive la scară se bazează pe procese de  
21      prototipare rapidă care au în vedere reducerea timpului până la constituirea prototipurilor  
(reprezentarea produsului și folosirea acestuia pentru analiză, proiectare și evaluare). Se  
23      consideră că generalizarea acestei tehnici de fabricație, apărută în jurul anilor 80 din dece-  
niul trecut, va constitui o nouă revoluție tehnologică mondială [SR/ISO/ASTM 52900:2016 -  
25      **Fabricație aditivă. Principii generale. Terminologie, ASRO-Standard Roman, Septembrie 2016, Kangtai Ren, Stereolithography: Three Decades of UV Technology  
Innovation, www.uvebtech.com, Paulo Jorge Bartolo, „Stereolithography - Materials,  
27      Processing, Applications”, Springer, New York, 2011, ISBN 978-0-387-92903-3].**

29      Polimerii de proveniență convențională sau neconvențională se folosesc cu  
precădere în imprimarea 3D întrucât se pot transforma în tipuri de materiale cu cele mai  
31      diverse proprietăți care se pot utiliza în domenii în care sunt necesare performanțe calitative  
cum ar fi: dispozitive medicale, ambalaje alimentare și farmaceutice, produse electronice,  
33      componente de avion, componente de automobile etc. Piața bioplasticelor este reprezentată  
în procent de 50% de amidonul termoplastic, plastice pe bază de celuloză (ester ai celulozei,  
35      celluloid), poliesteri alifatici (polihidroxicanoați (PHA) precum poli-3-hidroxi-butirat (PHB)),  
acid polilactic (PLA), poliamida 11 (PA 11 - derivat din ulei natural), polietilena (PE - derivat  
37      din porumb prin fermentație), policlorura de vinil (PVC), polietilen tereftalat (PET), bioplastice  
modificate genetic. Industrial amidonul este compoundingat cu poliesteri biodegradabili  
39      policaprolactona (PCL), copolimer (butilen adipat-tereftalat (PAT)).

41      PLA este un polimer cu rezistență mecanică înaltă, excelente proprietăți optice,  
biocompatibil, biodegradabil, dar destul de rigid, casant la temperatura camerei întrucât are  
43      temperatura tranziției sticloase, în funcție de structura chimică, în jurul valorii de 50°C.

45      Reologia este știința care studiază interdependența între solicitările mecanice,  
răspunsul corpurilor și proprietățile acestora. Această știință stabilește modelele matematice  
47      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 mate-  
rialelor polimerice este de tip vascoelastic și este influențată de timp. În deformarea

# RO 133420 B1

vâscoasă 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. 1  
3

Plastifierea amestecurilor polimerice de proveniență neregenerabilă sau regenerabilă este o operație care se realizează la transformarea acestora, prin tehnici din topitură, în produs finit, în scopul îmbunătățirii unor proprietăți cum ar fi: prelucrabilitate, flexibilitate, extensibilitate etc. [R. Gachter, H. Muller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser publishers, Munich, ISBN 3-446-15072-2]. 5  
7

În scopul obținerii unor materiale polimerice pe bază de PLA se cunoaște o compoziție și un procedeu de obținere a acesteia în varianta stratificată care prezintă dezavantajul că folosește pentru aditivare uleiul de argan și cel de sămburi 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 topitură. Această compoziție este destinată confecționării de ambalaje alimentare [Cerere de brevet a 2016 00576]. 9  
11  
13  
15

În scopul obținerii unor material polimerice pe bază 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, collagen hidrolizat, vitamina E, nanoparticule de argint ca agent antimicrobian eficient [Cerere de brevet a 2014 00598]. 17  
19  
21

Din stadiul tehnicii, în documentul CN 107236270 A, se cunoaște o compoziție de acid polilact modificat și o metodă de obținere a acestui material compozit, care este utilizat pentru imprimare 3D. Compoziția conține PLA modificat cu PCL sau TBC. Metoda constând în uscarea PLA și apoi amestecarea ingredientelor, apoi compoundingul în extruder. De asemenea, în documentul CN 106543662 A, este dezvoltată o compoziție de PLA/PCL, care este utilizată pentru imprimare 3D. Compoziția se obține prin amestecarea PLA, PLC, a plastifiantului TBC și a celorlalți aditivi, amestec care apoi este extrudat într-un extruder cu dublu șneac cu 100...120rpm. 23  
25  
27  
29

Soluțiile din stadiul tehnic prezintă dezavantajul că nu pot fi extinse și utilizate și în alte domenii, uneori chiar și după modificări de fond. 31

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. 33  
35  
37

Compoziția pe bază de acid polilactic și poli( $\epsilon$  caprolactonă), pentru realizarea de polimeri regenerabili cu proprietăți controlate în stare topită și în stare solidă, destinată prelucrării în produs finit prin imprimare 3D, conform invenției, este constituită din 100 părți acid polilactic, 5...20 părți poli( $\epsilon$  caprolactona) sau 2...40 părți plastifiant compatibil cu polimerul, 0,01...0,15 părți stabilizator termooxidativ uzual și opțional 0,1...0,5 părți colorant sub formă de concentrate în acidul polilactic cu masa moleculară mică, în nuanța impusă de aplicație, părțile fiind exprimate în greutate. Plastifiantul compatibil cu polimerul este ales dintre polietilen glicol, trietil citrat, tributil citrat, acetil-trietil citrat, de preferință polietilen glicol cu masa moleculară medie gravimetrică de 1500 g mol<sup>-1</sup> sau 4000 g mol<sup>-1</sup>, în concentrație de 10...15 părți în greutate. 39  
41  
43  
45  
47

# RO 133420 B1

1           Procedeul de obținere a compoziției conform invenției constă într-o primă etapă în  
2 care acidul polilactic este uscat până la un conținut de umiditate relativă de 250 ppm în  
3 aparatura uzuală pentru această operație din industria polimerilor sintetici și regenerabili,  
4 după care, în etapa a doua cantități presabilite din acidul polilactic uscat se amestecă, în  
5 stare solidă cu poli( $\epsilon$  caprolactona), stabilizatorii termooxidativi și opțional concentrate de  
6 culoare, iar dacă plastifiantul este lichid amestecarea se realizează după tehnica "dry blend"  
7 uzuală în industria polimerilor sintetici și/sau regenerabili, urmând ca în etapa a treia,  
8 amestecul să fie compoundat în topitură într-un extruder cu doi melci cu raport L/D 30...60,  
9 de preferință 40...55 care lucrează la o temperatură de 135...210°C și cu o viteză de rotație  
10 de 20...50 rpm. Uscarea din prima etapă se realizează înainte de prelucrarea din topitură,  
11 procesul desfășurându-se la vid timp de 10...20 h, de preferință 13...17 h, până la un conținut  
12 relativ de umiditate de 0,01...0,025% sau în etuve cu circulație de aer la o viteză de  
13 0,04 m<sup>3</sup>/min.kg, timp de 4...6 h, la o temperatură de 40...120°C, de preferință 40...60°C, timp  
14 de 6 h pentru variantele amorfe și 80...100°C și 4 h pentru cele cristaline.

15           Compoziția și procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

16           - elaborarea noului tip de material pe bază de PLA se bazează pe modelele con-  
17 ceptuale inovative, de interes științific, tehnic și comercial;

18           - propune o metodă de eliminare a celor deficiente majore specifice PLA utilizat la  
19 imprimarea 3D legate de rigiditatea excesivă și casantă la temperatura camerei cu trans-  
20 formarea PLA într-un material regenerabil care are proprietăți reologice controlate în stare  
21 topită (rezistența topiturii la curgere) și în stare solidă (ductilitatea, flexibilitatea, comportarea  
22 termică etc.) prelucrabil în fire polimerice regenerabile, flexibile și etirabile, cu energie de  
23 rupere controlabilă destinate transformării în produs finit prin imprimare 3D corespunzătoare  
24 pentru utilizare în domenii performante;

25           - potențialul de comercializare al noului material regenerabil este corelat direct cu  
26 faptul că imprimarea 3D este în expansiune inclusiv în România;

27           - diversificarea ofertei de produse a fabricantului va contribui la crearea de noi piețe  
28 pentru societate și transformarea într-un producător unic al unui material destinat prelucrării  
29 în produs finit printr-o tehnică revoluționară și anume imprimarea 3D;

30           - protejează mediului și reduce încălzirea globală prin diminuarea cantităților de CO<sub>2</sub>  
31 eliminată în natură ca urmare a arderii combustibililor fosili consecință a înlocuirii acestora  
32 cu material polimerice de proveniența regenerabilă.

33           În continuare se dau câteva exemple de realizare a procedurii conform convenției.

## Exemplul 1

34           Se usucă 90 de kg de PLA timp de 5 h la 85°C, în etuve cu circulație de aer, după  
35 care se amestecă, la temperatura mediului, timp de 10 min, într-un amestecător de materiale  
36 solide uzual în industria materialelor plastic de proveniență convențional sau regenerabilă  
37 cu 9 kg de poli ( $\epsilon$  caprolactona) și 1 kg de Irganox 1010, iar apoi, în etapa următoare,  
38 amestecul solid astfel obținut se compoandază într-un extruder cu doi melci, cu raportul  
39 lungime melc (L)/diametru melc (D) de 45, la temperaturi, de la alimentare - pe duza de 135-  
40 190-160°C și viteza de rotație de 50 rpm. Filamentele rezultate se răcesc în baie de apă  
41 după care, înainte de granula, se usucă într-un dispozitiv de uscare la temperatura de 110°C  
42 urmând ca apoi firele să fie granulate într-un granulator uzual în industria polimerilor sintetici  
43 și/sau regenerabili, iar granulele astfel obținute se păstrează în saci sigilați, urmând că dacă  
44 în procesele ulterioare de prelucrare în produs finit prin imprimare 3D a granulelor nu se  
45 consumă întreaga cantitate ambalajele să fie resigilate. Granulele astfel obținute au  
46 proprietăți conform cu tabelul 1.

*Tabelul 1*

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

Spre deosebire de acidul polilactic care s-a modificat, tipul obținut conform exemplului 1 are alungirea la rupere 23% față de 3,31 și rezistența la curgere a topiturii de 2200 Pa \* s în comparație cu 9500 Pa \* s în cazul polimerului primar. Valoarea îmbunătățită a alungirii la rupere este o dovadă ca polimerul nu mai este casant. Rezistența la curgere a topiturii de aproximativ 5 ori mai mică în cazul polimerului modificat este o dovadă că, în timpul imprimării 3D, în stare topită, macromoleculele polimerice au de înfruntat o forță de frecare mult mai mică și de aceea procesul de degradare din topitură va fi mult diminuat iar piesele printate 3D vor avea mai puține defecte.

### **Exemplul 2**

Se usucă 83 de kg de PLA, timp de 4 h la 80°C, în etuva cu circulație de aer, după care se amestecă, la temperatura mediului, timp de 10 min, într-un amestecător de materiale solide uzual în industria materialelor plastic de proveniența convențional sau regenerabilă cu 15 kg de tributil citrate, 1 kg de Irganox 900, 0,5 kg colorant sub formă de concentrat în acid polilactic cu masa moleculară inferioară. Plastifianții folosiți sunt compatibili cu polimerul având o astfel de structură chimică încât pot stabili legături polare cu polimerul și de aceea crează împreună cu acesta amestecuri omogene și nu migrează din compoziție în timpul utilizării produsului finit obținut. Amestecul solid astfel obținut se compoandeează într-un extruder cu doi melci, cu raportul lungime melc (L)/diametru melc (D) de 47, la temperaturi, de la alimentare - pe duza de 125-170-150°C și viteza de rotație de 35 rpm. Filamentele rezultate se răcesc în baie cu apă după care, înainte de granulare, se usucă într-un uscător la temperatura de 110°C urmând ca apoi firele să fie granulate, într-un granulator uzual în industria polimerilor sintetici și/sau regenerabili iar granulele astfel obținute se păstrează în saci sigilați, urmând că, dacă în procesele ulterioare de prelucrare în produs finit prin imprimare 3D a granulelor nu se consumă întreaga cantitate ambalajele să fie resigilate. Granulele astfel obținute au proprietăți conform cu tabelul 2.

*Tabelul 2*

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

## RO 133420 B1

1           Spre deosebire de acidul polilactic care s-a modificat, tipul obținut conform exemplului  
2 are alungirea la rupere 120% față de 3,31% și rezistența la curgere a topiturii de  
3 2500 Pa \* s în comparație cu 9500 Pa \* s în cazul polimerului primar. Valoarea mult  
4 îmbunătățită a alungirii la rupere este o dovadă ca polimerul nu mai este casant. Rezistența  
5 la curgere a topiturii de aproximativ 4 ori mai mică în cazul polimerului modificat este o  
6 dovadă că, în timpul imprimării 3D, în stare topită, macromoleculele polimerice au de înfruntat  
7 o forță de frecare mai mică și de aceea procesul de degradare din topitură va fi mult diminuat  
iar piesele printate 3D vor avea mai puține defecte.

## Revendicări

1. Compoziție pe bază de acid polilactic și poli( $\epsilon$  caprolactonă), pentru realizarea de polimeri regenerabili cu proprietăți controlate în stare topită și în stare solidă, destinată prelucrării în produs finit prin imprimare 3D, **caracterizată prin aceea că**, este constituită din 100 părți acid polilactic, 5...20 părți poli( $\epsilon$  caprolactona) sau 2...40 părți plastifiant compatibil cu polimerul, 0,01...0,15 părți stabilizator termooxidativ uzual și opțional 0,1...0,5 părți colorant sub formă de concentrate în acidul polilactic cu masa moleculară mică, în nuanța impusă de aplicație, părțile fiind exprimate în greutate. 1
2. Compoziție conform revendicării 1, **caracteriată prin aceea că** plastifiantul compatibil cu polimerul este ales dintre polietilen glicol, trietil citrat, tributil citrat, acetil-trietil citrat, de preferință polietilen glicol cu masa moleculară medie gravimetrică de  $1500 \text{ g mol}^{-1}$  sau  $4000 \text{ g mol}^{-1}$ , în concentrație de 10...15 părți în greutate. 3
3. Procedeu de obținere a unei compoziții conform revendicării 1, destinată prelucrării în produs finit prin imprimare 3D, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă acidul polilactic este uscat până la un conținut de umiditate relativă de 250 ppm în aparatura uzuală pentru această operație din industria polimerilor sintetici și regenerabili, după care, în etapa a doua cantități presabilite din acidul polilactic uscat se amestecă, în stare solidă cu poli( $\epsilon$  caprolactona), stabilizatorii termooxidativi și opțional concentrate de culoare, iar dacă plastifiantul este lichid amestecarea se realizează după tehnica "dry blend" uzuală în industria polimerilor sintetici și/sau regenerabili, urmând ca în etapa a treia, amestecul să fie compoundat în topitură într-un extruder cu doi melci cu raport L/D 30...60, de preferință 40...55 care lucrează la o temperatură de 135...210°C și cu o viteză de rotație de 20...50 rpm. 5
4. Procedeu de realizare a compoziției conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, uscarea din prima etapă se realizează înainte de prelucrarea din topitură, procesul desfășurându-se la vid timp de 10...20 h, de preferință 13...17 h, până la un conținut relativ de umiditate de 0,01...0,025% sau în etuve cu circulație de aer la o viteză de 0,04 m<sup>3</sup>/min.kg, timp de 4...6 h, la o temperatură de 40...120°C, de preferință 40...60°C, timp de 6 h pentru variantele amorphe și 80...100°C și 4 h pentru cele cristaline. 7

