



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01063**

(22) Data de depozit: **07/02/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2019 BOPI nr. **8/2019**

(71) Solicitant:
• **CARDINAL S.R.L.**,
STR.DRUMUL LUNCA CETĂȚII NR.475M,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **GRIGORESCU VIOREL**,
STR.SG. CONSTANTIN BOGHIU NR.5,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• **DIMONIE OLGA DOINA AFINA**,
ALEEA BAIA DE ARIEȘ NR.2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **SERBAN DOREL**,
STR.SG.CONSTANTIN BOGHIU NR.11,
SECTOR 1, 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**,
ALEEA CPT.GH.DECUSEARA NR.10A,
BLE2B, 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 ACID POLILACTIC CU COMPORTARE TERMICĂ
ÎMBUNĂTĂȚITĂ PENTRU IMPRIMAREA 3D**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material polimeric multifazic, pe bază de acid polilactic, pentru tehnica de imprimare 3D. Procedeu conform invenției constă în aceea că, în prima fază, se condiționează prin uscare timp de 4...6 h, la temperatura de 80...120°C, la o viteză de circulație a aerului de 0,04 mc/min.kg, acid polilactic având 98% conținut de izomer levo, eventual în amestec cu acid polilactic având conținut de 13% izomer dextro, cu umplutură anorganică de tip silicat de magneziu sau amestec de

agenți de nucleere, agenți de ranforsare și plastifianți uzuali, după care, în faza a doua, amestecul solid rezultat se compoandază cu omogenizare și filtrare într-un extruder cu doi melci, la o viteză de rotație de 50...100 rpm, la temperatura de 150...230°C, iar în faza a treia, materialul polimeric multifazic, pe bază de acid polilactic, rezultat, se granulează și se prelucrează ulterior în filament, pentru imprimarea 3D.

Revendicări: 6

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 01063
Data depozit 07-02-2018

20

COMPOZITIE SI PROCEDEUL PENTRU REALIZAREA DE ACID POLILACTIC CU COMPORTARE TERMICA IMBUNATATITA PENTRU IMPRIMARE 3D

DESCRIERE

Inventia se refera la o compozitie si un procedeu pentru realizare de acid polilactic cu comportare termica imbunatatita destinat imprimarii 3D pentru aplicatii performante, inclusiv de tip optic.

Spre deosebire de *tehnica de fabricatie clasica (subtractiva)* care realizeaza produse din blocuri de material, prin indepartarea partilor in surplus, pana la obtinerea formei dorite, in *fabricatie cumulativa (aditiva sau imprimare 3D)*, obiectul finit rezulta din depunerea, cu ajutorul computerului, a unor straturi succesive de material cu grosimea foarte mica (max 0.15 mm), unul dupa altul, pana la atingerea formei dorite [1, 2]. *Aplicarea tehnicii cumulative /additive*, in comparatie cu cea *subtractiva*, este deosebit de rentabila pentru ca permite realizarea rapida a unor obiecte cu forme si geometrii complicate, robuste, compacte, performante, uneori cu structura stratificata, mai bine adaptate cerintelor pietei. Se considera ca generalizarea acestei tehnici de fabricatie, aparuta in jurul anilor 80 din deceniul trecut, *va constitui o noua revolutie tehnologica mondiala*. In imprimarea 3D prin metoda filamentului topit alaturi de uniformitatea geometrica, una din cele mai importante proprietati a filamentului, care conditioneaza calitatea imprimarii, este conditionata si de caracteristicile procesului de topire a filamentului care urmeaza sa fie depus in straturi si de cel de racire al polimerului dupa depunere. O posibilitate de control a proceselor de topire si racire a materialelor polimerice folosite pentru imprimarea 3D prin metoda filamentului topit este controlul morfologiilor materialelor polimerice folosite in acest scop.

Unul din cele mai folosite materiale plastice in tehnica de imprimare 3D prin metoda filamentului topit este acidul polilactic (PLA), poliester semi-cristalin, biodegradabil si biocompatibil de provenienta regenerabila. Utilizarea PLA la imprimarea 3D este foarte convenabila intrucat se poate imprima pe o suprafata rece, aspectul piesei dupa racire este lucios si neted, nu prezinta miros si nici nu elimina gaze periculoase la topire, se imprima cu viteza mare, etc [3]. PLA prezinta insa si doua dezavantaje importante deoarece este mai putin robust si se deformeaza la cald mai usor, minusuri care exclud aplicatii performante ceea ce face ca identificarea unor solutii de imbunatatire a calitatii PLA destinat acestei aplicatii sa fie de interes practic.

Cristalizarea "spontana" a unui polimer semicristalin este datorata «impuritatilor», defectelor naturale continute de polimer, inclusive cel degradat oxidativ, resturilor catalitice, etc. si se desfasoara cu viteza reduca. Cresterea sferulitelor are loc in jurul acestor "defecte" microscopice naturale ale polimerului, iar procesul este cunoscut sub numele de nucleere. Sferulitele care apar in urma unui proces «spontan» de cristalizare au dimensiuni mai mari decat lungimea de unda a luminii vizibile si de aceea, la trecerea luminii prin polimer, se produce dispersarea acesteia si astfel opacizarea acestuia. Daca in componenta polimerului se introduc controlat "defecte artificiale" / «impuritati», adica agenti de nucleere / limpezire, atunci cristalizarea va fi "controlata". Prezenta acestor aditivi determina cresterea de foarte multe ori a vitezei de initiere a procesului care se va desfasura in intreaga masa a polimerului. Deoarece in acelasi volum apar mult mai multe cristale acestea au dimensiuni mult mai mici decat cele care se formeaza in acelasi spatiu in lipsa agentilor de

nucleere. Dimensiunea cristalelor care apar in prezenta agentilor de nucleere sunt mai mici decat lungimea de unda a luminii vizibile si din acest motiv opacitatea filmelor este mult scazuta, iar claritatea mult imbunatatita. Daca in conditii normale de cristalizare se formeaza 106 nucleee de cristalizare / cm^3 care conduc la sferulite cu dimensiuni de $\approx 100 \mu\text{m}$, in cazul morfologiilor structurate controlat apar 1012 nucleee de cristalizare / cm^3 care genereaza sferulite cu dimensiunea de $\approx 1 \mu\text{m}$. Structurarea morfologiei dorite pe cale controlata permite cresterea temperaturilor de cristalizare mai mult decat in cazul cristalizarii spontane, ceea ce inseamna timp de prelucrare in produs finit micorati si productivitati mari la fabricatie. Polimerul cu morfologie structurata prin folosirea agentilor de nucleere au urmatoarele proprietati imbunatatite: rezistenta la soc, modul la flexiune si/sau modul la incovoiere, densitate, duritate, HDT, punct de inmuiere Vicat, timp si temperatura de cristalizare, opacitate, transparenta, luciul, indice de galben, timp de prelucrare in produs finit, productivitate, contractie etc.

Pentru controlul structurilor morfologice se folosesc agenti de nucleere care reduc energia libera a suprafetei si induc cristalizarea la temperaturi mai inalte.

Pe langa procedeele de obtinere a PLA cunoscute, cum este cel care se bazeaza pe fermentatia lactica a zerului [4] sau cel prin care se obtine izomerul levo cu puritate ridicata al PLA prin folosirea microundelor [5], se cunosc si compozitii si procedee de obtinere a unor material pe baza de acid polilactic (PLA), care sunt de tip multifazic intrucat sunt materiale heterogene care pot contine multiple faze solide, lichide sau gazoase, functionalizate sau nu, microincapsulate sau nu, orientate sau nu, dispersate intr-o alta solida, continua sau discontinua, cu structura omogena sau neomogena de tipul materialor tip compound, solidelor celulare (spume) inclusiv de tip biologic (hidrogeluri), structuri stratificate, etc.

In scopul obtinerii unor materiale polimerice multifazice pe baza de PLA se cunoaste o compozitie si un procedeu care conduce la o varianta stratificata de material si care prezinta dezavantajul ca foloseste pentru aditivare uleiul de argan si cel de samburi de cirese, aditivi care au stabilitate termica mica si de aceea pentru introducerea in matricea polimerica necesita procedee laborioase, altele decat cele de prelucrare din topitura, procedee costisitoare, cel putin din punct de vedere al consumului de manopera. Aceasta compozitie este destinata confectionarii de ambalaje alimentare [6].

In scopul obtinerii unor materiale polimerice multifazice pe baza de PLA se mai cunoaste o compozitie si un procedeu de obtinere prin tehnici din topitura care are insa doar proprietati antimicrobiene si antioxidante fiind conceputa pentru aplicatii biomedicale. Compozitia contine pe langa polimerul regenerabil si ulei de soia epoxidat, collagen hidrolizat, vitamina E, nanoparticule de argint ca agent antimicrobian extrem de eficient [7].

In scopul obtinerii unor materiale polimerice pe baza de PLA se mai cunoaste o compozitie si un procedeu pe baza de PLA care conduce la un material polimeric care fata de PLA are flexibilitate imbunatatita si care este destinat prelucrarii in filament prin imprimare 3D. Dezavantajul prezentat de aceasta varianta este ca materialul pe baza de PLA nu are proprietatile termice imbunatatite intrucat temperatura specifica la care are loc tranzitia sticloasa este de maxim 38°C [8].

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este aceea ca identifica componentii, modul de asociere al acestora si procedeu de lucru care conduce la controlul morfologiei izomerului levo al PLA – PLLA in

scopul imbunatatirii proprietatilor termice, compozitia rezultata fiind de tip multifazic si prelucrabila in filamente compatibile cu imprimarea 3D si avand proprietati termice, rezistenta la soc, stabilitate dimensionala, etc. imbunatatite fata de PLLA.

Compozitia conform inventiei inlatura dezavantajele compozitiilor cunoscute prin aceea ca in scopul cresterii rezistentei termice si mecanice prin controlul structurii morfologice, izomerul levo al PLA - PLLA este modificat fizic cu izomerul dextro al PLA - PDLA si /sau cu agenti de nucleere si / sau cu umpluturi minerale si /sau cu aditivi de curgere si/ sau cu stabilizatori termooxidativi si /sau cu alti aditivi de prelucrare din topitura cu obtinerea de amestecuri polimerice stereoizomere (in cazul PLLA compoundat cu izomerul dextro al PLA - PDLA) si /sau materiale multifazice cu morfologii controlate si/sau materiale multifazice cu umpluturi tinta si morfologii controlate, materiale optime pentru produse realizate prin imprimare 3D cu destinatii performante inclusiv de tip optic.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea ca, in scopul realizarii unui material polimeric multifazic pe baza de PLLA, in prima faza, se realizeaza conditionarea prin uscare a componentilor higroscopici (polimerul regenerabil si umplutura anorganica) astfel incat viscozitatea intrinseca, in cazul polimerului sa nu scada prin distructie hidrolitica cu mai mult de 0.1 adica pana la atingerea unei umiditati remanente de 0.001 % – 0.01 % iar in cazul umpluturii anorganice de 0.01 %, uscarea desfasurandu-se timp de 4 – 6 ore, in dispozitive de uscat in care viteza de circulatie a aerului este de cel putin 0.04 m³ / min. x kg , la temperatura de 80^oC – 120^oC, dupa care, in faza a doua a procedurii cea de compoundare - omogenizare se realizeaza dispersarea in matricea topita a acidul levo polilactic (PLLA) prin adaugarea, la viteza de rotatie mai mica, dupa cca. 3 min. de la topirea polimerului, dupa caz, a acidului dextro polilactic (PDLA) a agentilor de nucleere si/sau a umpluturilor anorganice si/sau a agentilor de curgere si/sau a agentilor de plastifiere si /sau a stabilizatorilor termooxidativi, aceasta faza desfasurandu-se intr-un extruder dublu snec care in prealabil a fost curatat prin purjare cu polimeri cu viscozitate in topitura scazuta, iar dupa compoundare, este curatat din nou prin purjare cu polimeri cu viscozitate in topitura ridicata si care prezinta efect superior de omogenizare prin folosirea adecvata a elementelor de melc din zona de compresie, care are un raport L/d de cel putin 46, care lucreaza la temperaturi din intervalul 150^oC – 230^oC, la viteze de rotire a melcului de 55 – 250 rpm si care este prevazut cu site performante pentru filtrarea topiturii. Materialul polimeric multifazic pe baza de PLA rezultat dupa filtrarea topiturii, poate fi granulat si prelucrat ulterior in filament pentru imprimarea 3D sau poate fi profilat in filamente pentru imprimarea 3D daca capul extruderului in care se efectueaza compoundarea - omogenizarea are duze cu diametrul de 1.75 mm si respective 3 mm dupa care aceste filament fiind trecute printr-un dispozitiv de tragere – racire – calibrare – rolare, uscare urmand ca apoi sa fie prin imprimarea 3D in repere de interes practic. Granulele se ambaleaza corespunzator si se comercializeaza unitatilor cu profil de fabricatie filamente pentru imprimare 3D.

Compozitia si procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Foloseste un polimer regenerabil (PLA) care prezinta fata de alte tipuri similar numeroase avantaje : monomerul folosit se obtine prin fermentatia porumbului cu formare de acid lactic si ulterior lactida ceea ce inseamna ca prin folosirea PLA se contribuie la fixarea unei cantitati importante de CO₂ prin fabricarea

porumbului (amidon), se face economie de energie, se diminueaza suprafetele agricole folosite pentru ingropare in cazul in care la scoaderea din uz polimerul nu ar fi compostabil asa cum este PLA;

- Noul material pe baza de PLA prezinta rezistenta la degradare termooxidativa spre deosebire de PLA se degradeaza rapid la prelucrarea din topitura prin scaderea masei moleculare. Distructia are loc la legatura esterica din PLA sensibila la temperature, mai ales in conditii hidrolitice si conduce la formare de monomer si/sau oligomeri esterici. Degradarea termica poate avea loc prin hidroliza, depolimerizare, oxidare, reactii de transesterificare inter si intra moleculare, la temperaturi mai mici decat punctul de topire a polimerului, iar rata distructiei termice creste foarte mult la temperaturi peste cea de topire.

- Noul material prezinta o foarte buna prelucrabilitate prin extrudere, iar filamentele rezultate au aspect lis, diametru constant, nu se rup la solicitari banale, se topesc intr-un interval ingust si adanc si cristalizeaza la temperaturi mai mari decat PLLA cu $5^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$ ceea ce inseamna reale avantaje pentru imprimarea 3D.

- Materialul multifazic pe baza de PLLA realizabil conform inventiei elimina celor doua deficiente majore specifice PLA utilizat la imprimarea 3D si anume stabilitatea termica si rezistentele mecanice relativ scazutesi si prezinta multe avantaje atat pentru imprimarea 3D (filament cu topire si cristalizare controlate, filament cu diametru optime) cat si pentru comportarea ulterioara, in utilizare, a produsului realizat prin imprimare 3D din acest filament (prin valorile HDT, rezistentei la soc IZOD, rezistentei la rupere, stabilitatii dimensionale etc.) care fac posibila aplicatiile in domenii performante. In functie de compozitie noile material, acestea pot avea si proprietati optice facand posibile astfel aplicatiile in acele domenii speciale ceea ce inseamna trecerea de la folosirea PLA pentru imprimare 3D de produse pentru aplicatii nesolicitante la aplicatii performante.

In continuare se dau cateva exemple de realizare a compozitiei si procedului conform inventiei.

Exemplul 1

Se usuca 100 de kg de PLA cu continut de isomer levo 98 % timp de 6 ore la 80°C , in etuve in care cu circulatia aerului cu o viteza de $0.04 \text{ m}^3 / \text{min.kg}$, si 15 kg silicat de magneziu hidratat format din lamele de $10 \mu\text{m}$ dupa care se amesteca, la temperatura mediului, timp de 15 min, intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastic dupa care, in acelasi amestecator, se adauga 0,50 kg de Irganox 900, 1 kg de bis-stearamida, 1 kg 3,5 bis (metoxi carbonil) benzene sulfonat de potasiu, si 0,5 kg de polietilen gcol 4000, se continua amestecarea in stare solida tip de 10 min., iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoundingeaza intr-un extruder cu doi melci care are raportul lungime melc (L) / diametru melc (D) este de cel putin 47. Extruderul a fost curatat in avans prin purjare cu polimeri cu viscozitate a topiturii ridicata, a fost incalzit la temperaturi, de la alimentare-pe duza de $175^{\circ}\text{C} - 190^{\circ}\text{C} - 220^{\circ}\text{C}$ si lucreaza la viteza de rotatie de 75 rpm. Filamentele rezultate se racecsc in baie de apa dupa care, inainte de granula, se usuca intr-un dispozitiv de uscare la temperatura de 110°C , se granuleaza intr-un granulator uzual in industria polimerilor, iar granulele obtinute se pastreaza in saci sigilati, urmand ca, daca in procesele ulterioare de prelucrare in produs finit prin imprimare 3D, granulele ramase sa fie pastrate in ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Temperatura de cristalizare, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	123,56
2	Interval de temperatura in care are loc cristalizarea, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	118 - 132
3	Entalpie de cristalizare, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	35,72
4	Temperatura de topire, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	172,66
6	Interval de temperatura in care are loc topirea, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	168 - 178
7	Entalpie de topire, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	37,39
8	Pierdere de masa la 180°C - 220°C, % ATG	1-1.2
9	Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	31.7; 8,6 ^{2x}
10	Stabilitate dimensionala, raportare lungime / latime placute 20 mmx10 mm, inainte si dupa conditionare in etuva cu circulatie de aer la 80°C timp de 20 min.	0
11	HDT, °C, ISO 75/2004 (epruvete realizate prin presare din foi valtuite)	150
12	Efort de tractiune la incarcare maxima, MPa, 50 mm/min	63,84
13	Alungire la incarcare maxima, %, 50 mm/min.	2,03
14	Rezistenta la rupere, MPa, 50 mm/min.	62,33
14	Alungirea la rupere, %, 50 mm/min.	2,33

^x Masuratori pe epruvete neconditionate; ^{2x} abatere standard

Exemplul 2

Se usuca 95 de kg de PLA cu continut de isomer levo 98 % si 5 kg PLA cu continut de isomer dextro de 13 % timp de 4 ore la 90°C, in etuve in care circulatia aerului are o viteza de 0.04 m³ / min.kg, dupa care se amesteca, la temperatura mediului, timp de 15 min, intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastic dupa care, in acelasi amestecator, se adauga 0,25 kg de Irganox 900, 0.5 kg de bis-stearamida, se continua amestecarea in stare solida tip de 8 min., iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoundingeaza intr-un extruder cu doi melci care are raportul lungime melc (L) / diametru melc (D) este de cel putin 40 si care a fost curat in avans prin purjare cu polimeri cu vascrozitate a topiturii ridicata, a fost incalzit la temperaturi, de la alimentare-pe duza de 180°C – 195°C – 225°C si lucreaza la viteza de rotatie de 50 - 100 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, se granuleaza intr-un granulator uzual in industria polimerilor, iar granulele rezultate se pastreaza in saci sigilati, urmand ca daca in procesele ulterioare de prelucrare in produs finit prin imprimare 3D pentru aplicatii optice, granulele care nu se consuma sa fie pastrate in ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obtinute au proprietati conforme cu tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Temperatura de cristalizare, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	110,62
2	Interval de temperatura in care are loc cristalizarea, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	104 - 115
3	Entalpie de cristalizare, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	
4	Temperatura de topire, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	177,38
6	Interval de temperatura in care are loc topirea, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	170 - 182
7	HDT, °C, ISO 75/2004 (epruvete realizate prin presare din foi valtuite)	148
8	Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	3,81

^x Masuratori pe epruvete neconditionate

**COMPOZITIE SI PROCEDEUL PENTRU REALIZAREA DE ACID POLILACTIC CU
COMPORTARE TERMICA IMBUNATATITA PENTRU IMPRIMARE 3D****REVENDICARI**

1. Compozitie pentru realizarea de acid polilactic cu comportare termica imbunatatita pentru imprimare 3D prin metoda filamentului topit *caracterizata prin aceea ca* este constituita din 100 % izomerul levo al acidului polilactic, si /sau (0 -55) % isomer dextro al acidului polilactic cu max.13 % isomer dextro, si/sau (1- 6) % agent de nucleere si/sau (0 – 40) % agent de ranforsare, si/sau (0.1 – 0.5) % fenoli impiedecati steric, si/sau (0 – 5) % bisstearamida si/sau (0 – 3) % polietilen glicol sau alt tip de plastifiant specific PLA si/sau (0 – 0.2) % concentrate de culoare in PLA cu masa moleculara mica, in nuante impuse de aplicatia vizata.
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca cele doua tipurile de acid polilactic care se pot utiliza conform inventiei au un continut de stereoisomer de 98 – 99 % pentru varianta levo si 7 – 13 % in cazul tipului dextro.
3. *Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca agentii de nucleere* pot fi compusi anorganici, organici sau macromoleculare, de preferinta N,N',N''-triclohexil-1,3,5 –benzen – tricarbopil amida, tetrametilen – dicarboxylic – dibenzoil – hidrazida, 3,5 bis (metoxi carbonil) benzene sulfonat de potasiu, aril fosfati substituiti, N,N dibenzoil-adipo-hidrazida, N, N fenil oxal-amida substituita, celuloza nanocristalina, silicat de magneziu hidratat, TiO₂, de preferinta 3,5 bis (metoxi carbonil) benzene sulfonat de potasiu si / sau silicat de magneziu hidratat.
4. *Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca agentii de ranforsare* pot fi saruri anorganice de tipul CaCO₃, silicat de magneziu hidratat (talc), TiO₂, de preferinta silicat de magneziu hidratat cu particule de max. 10 -20 µm.
5. Procedeu de acid polilactic cu comportare termica imbunatatita pentru imprimare 3D prin metoda filamentului topit *caracterizat prin aceea ca in, in prima faza,* se conditioneaza prin uscarea componentiiilor higroscopici respective PLLA, PDLS si umplutura anorganica astfel incat viscozitatea intrinseca, in cazul polimerului regenerabil sa nu scada prin distructie hidrolitica cu mai mult de 0.1 adica sa aiba un continut final de umiditate de 0.001 % – 0.01 %, iar in cazul umpluturii anorganice nu mai mult 0.01 %, dupa care, *in faza a doua a procedeului si anume cea de compoundare - omogenizare se realizeaza dispersarea* in acidul levo polilactic (PLLA) topit prin adaugarea, la viteza de rotatie mai mica, dupa caz, a acidului dextro polilactic (PDLA), iar dupa cca. 3 min. de la topirea polimerului/polimerilor, a agentilor de nucleere si/sau a umpluturilor anorganice si/sau a agentilor de curgere si/sau a agentilor de plastifiere si /sau a stabilizatorilor termooxidativi, *omogenizarea si filtrarea noii compozitii,* aceasta faza desfasurandu-se intr-un extruder dublu snec cu efect superior de omogenizare si filtrare a topiturii, extruder care in prealabil a fost curatat prin purjare cu polimeri cu viscozitate in topitura scazuta, iar dupa compoundare, este curatat tot prin purjare cu

polimeri cu viscozitate în topitura ridicată, extruder care este prevăzut cu site eficiente de filtrare a topiturilor și care prezintă efect superior de omogenizare în zona de compresie, are raportul L/D este de cel puțin 46, lucrează la temperaturi din intervalul 150°C – 230°C, la viteze de rotație a melcului de 55 – 250 rpm iar, în etapa următoare a procedurii, materialul polimeric multifazic pe baza de PLA rezultă și se granulază și se prelucrează ulterior în filament pentru imprimarea 3D sau se profilează în filamente pentru imprimarea 3D dacă capul extruderului are duze cu diametrul de 1.75 mm și respective 3 mm, urmând ca în faza următoare de lucru, după ce aceste filamente au fost trecute printr-un dispozitiv de tragere – răcire – calibrare – rolare, se uscă și se prelucrează prin imprimare 3D în repere de interes practic. Granulele se ambalează corespunzător și se comercializează unităților cu profil de fabricație filamente pentru imprimare 3D și/sau care fac imprimare 3D și care au și extrudere de formare filamente.

6. Procedeu conform revendicării 5 conform căreia această fază de uscare durează 4 – 6 ore, la viteza de circulație a aerului este de cel puțin 0.04 m³ / min.kg, la temperatura de 80°C – 120°C.