



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2022** BOPI nr. **4/2022**

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

(73) Titular:
• **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,
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 104177798 A; CN 106751607 A

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA DE ACID
POLILACTIC CU COMPORTARE TERMICĂ ÎMBUNĂTĂȚITĂ
PENTRU IMPRIMAREA 3D**



1 Invenția se referă la o compoziție și la un procedeu pentru obținerea de acid polilactic
cu comportare termică îmbunătățită destinat imprimării 3D pentru aplicații performante,
3 inclusiv de tip optic.

5 Spre deosebire de tehnica de fabricație clasică (substractivă) care realizează produse
din blocuri de material, prin îndepărtarea părților în surplus, până la obținerea formei dorite,
7 în fabricație cumulativă (aditivă sau imprimare 3D), obiectul finit se formează prin depunerea,
cu ajutorul computerului, a unor straturi succesive de material cu grosimea foarte mică
(maximum 0,15 mm), unul peste altul, până la atingerea formei dorite [**SR/ISO/ASTM**
9 **52900:2016 - Fabricație aditivă. Principii generale. Terminologie, ASRO-Standard**
11 **Roman, Septembrie 2016, Emilia Mikolajewska at all, 3D printing technologies in**
13 **rehabilitation engineering, Open Journal Systems of Radom University in Radom,**
15 **Poland, 2014**]. Aplicarea tehnicii cumulative/aditive în comparație cu cea substractivă este
deosebit de rentabilă pentru că permite realizarea rapidă a unor obiecte, cu forme și
geometrii complicate, robuste, compacte, performante, uneori cu structura stratificată, mai
bine adaptate cerințelor pieței. Se consideră că generalizarea acestei tehnici de fabricație,
17 apărută în jurul anilor 80 din deceniul trecut, va constitui o nouă revoluție tehnologică
mondială. În imprimarea 3D prin metoda filamentului topit alături de uniformitatea geo-
metrică, una din cele mai importante proprietăți a filamentului care condiționează calitatea
19 imprimării este comportarea optimă la topire a filamentului care urmează să fie depus strat
peste strat până la constituirea piesei dorite și la răcire a acestora. O posibilitate de a
21 controla topirea și răcirea materialelor polimerice folosite pentru imprimarea 3D prin metoda
filamentului topit este reglarea morfologiilor acestora prin valorile raportului cristalin/amorf.

23 Unul din cei mai folosiți polimeri în tehnica de imprimare 3D prin metoda filamentului
topit este acid polilactic, poliester semi-cristalin, biocompatibil și compostabil, de proveniență
25 regenerabilă. Utilizarea acidului polilactic la imprimarea 3D este foarte convenabilă întrucât
se poate imprima pe suprafețe reci, aspectul piesei, după racire, este lucios și neted, nu
27 degajă gaze periculoase la topire, urât mirositoare, se poate imprima cu viteză mare etc.
[**Isabelle Anderson, Mechanical Properties of Specimens 3D Printed with Virgin and**
29 **Recycled Polylactic Acid, 2017, <https://doi.org/10.1089/3dp.2016.0054>**]. Aplicațiile
practice ale acidului polilactic sunt limitate de următoarele două dezavantaje importante: este
31 casant și se deformează la cald mai ușor. De aceea găsirea unor soluții de îmbunătățire a
proprietăților funcționale a acidului polilactic este de mare importanță practică.

33 Cristalizarea "spontană" a unui polimer semicristalin este datorată «impurităților» și
defectelor naturale conținute de polimer, resturilor catalitice, conținutului de polimer degradat
35 oxidativ etc. și se produce cu viteza redusă. Creșterea sferulitelor are loc în jurul acestor
"defecte" microscopice naturale ale polimerului, iar procesul este cunoscut sub numele de
37 nucleere. Sferulitele care apar în urma unui proces «spontan» de cristalizare au dimensiuni
mai mari decât lungimea de undă a luminii vizibile și de aceea, la trecerea luminii prin
39 polimer, se produce dispersarea acesteia și astfel opacizarea filmelor obținute din acesta.
Dacă în componența polimerului se introduc controlat "defecte artificiale"/«impurități», adică
41 agenți de nucleere limpezire, atunci cristalizarea va fi "controlată". Prezența acestor aditivi
determină creșterea de foarte multe ori a vitezei de inițiere a procesului care se va desfășura
43 cu viteza mare în întreaga masă a polimerului. Sferulitele care apar sunt mici întrucât în
același spațiu, apar și cresc mult mai multe cristale. Se formează în acest mod foarte multe
45 cristale cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă a luminii vizibile și astfel obținerea
de filme cu claritate sporită. Dacă în condiții normale de cristalizare se formează 10^6 nuclee
47 de cristalizare/cm³ care conduc la sferulite cu dimensiuni de $\approx 100 \mu\text{m}$, în cazul morfologiilor
structurate controlat apar 10^{12} nuclee de cristalizare/cm³ care generează sferulite cu

dimensiunea de $\approx 1 \mu\text{m}$. Structurarea morfologiei unui polimer pe cale controlată permite creșterea vitezelor de cristalizare mai mult decât în cazul cristalizării spontane, ceea ce înseamnă timpi de prelucrare în produs finit micșorați și productivitate sporită la fabricație. Agenții de nucleere care se folosesc în scopul controlării raportului cristalin/amorf al unui produs polimeric care reduc energia liberă a suprafeței și induc cristalizarea la temperaturi mai înalte. Polimerul cu morfologie structurată prin folosirea agenților de nucleere au următoarele proprietăți funcționale îmbunătățite: rezistența la șoc, modul la flexiune și/sau modul la încovoiere, densitate, duritate, HDT, punct de înmuiere Vicat, timp și temperatura de cristalizare, opacitate, transparență, luciu, indice de galben, timp de prelucrare în produs finit, productivitate, contracție etc. [C Schick, R Androsch, J W P Schmelzer, *Homogeneous crystal nucleation in polymers*, J. Phys. Condens. Matter. 2017 Nov 15;29(45):453002, doi: 10.1088/1361-648X/aa7fe0, Cerere de brevet A 00973/29.09.201].

În scopul obținerii unui material polimeric multifazic pe bază de acid polilactic se cunoaște o compoziție și un procedeu care conduce la o variantă stratificată și care prezintă dezavantajul că nu are stabilitate termică îmbunătățită și 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, se folosesc procedee laborioase, costisitoare, laborioase, altele decât cele de prelucrare din topitură [Cerere de brevet a 00576/2016].

În scopul obținerii unui material polimeric multifazic pe bază de acid polilactic se mai cunoaște o compoziție și un procedeu care prezintă dezavantajul că nu conferă polimerului și stabilitate termică ci doar proprietăți antimicrobiene și antioxidante. Compoziția conține pe lângă polimerul regenerabil și ulei de soia epoxidat, collagen hidrolizat, vitamina E, nanoparticule de argint ca agent antimicrobian extrem de eficient [Cerere de brevet a 00598/2014].

În scopul obținerii unui material polimeric pe bază de acid polilactic se mai cunoaște o compoziție și un procedeu pe bază de acid polilactic care asigură flexibilitate îmbunătățită nu și stabilitate termică [Cerere de brevet a 01076/2017].

În stadiul cunoscut al tehnicii, în documentul **CN 104177798 A**, se mai cunoaște o compoziție de acid polilactic modificat și o metodă de obținere a acesteia, care este utilizat pentru imprimare 3D. Compoziția conține agenți de nucleere cu o dimensiune de $5 \mu\text{m}$, polietilen glicol, un tip de stearamidă, iar metoda de obținere constă în obținerea unui premix prin amestecare și uscarea acestuia timp de 4 h la o temperatură de $40...60^\circ\text{C}$, apoi extrudarea pe un extruder cu un singur șneccu o viteză de rotație de $5...30 \text{ rpm}$. Materialul astfel obținut are proprietăți mecanice și termice care îl recomandă utilizării pentru imprimare 3D. De asemenea, în documentul **CN 106751607 A**, este dezvăluită o compoziție de acid polilactic modificat granulat și o metodă de obținere a acesteia, care este utilizat pentru imprimare FDM. Compoziția conține acid polilactic care poate fi PLLA sau PDLS sau amestec din cei doi izomeri, agent de umplutură (talc, carbonat de calciu) și alți aditivi specifici. Metoda de obținere constă într-o etapă de uscare a premixului timp de $4...6 \text{ h}$ la o temperatură de $80...100^\circ\text{C}$, omogenizarea cu restul aditivilor, apoi extrudarea pe un extruder dublu șneccu, materialul obținut fiind apoi răcit, uscat și granulat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea că identifică componenții, modul de asociere al acestora și procedeul de lucru care conduce la controlul morfologiei acidului polilactic, compoziția rezultată fiind de tip multifazic întrucât controlează raportul cristalin-amorf și având proprietăți termice, rezistența la șoc și stabilitate dimensională, îmbunătățite față de polimerul nemodificat și fiind prelucrabilă în produs finit prin imprimarea 3D, metoda filamentului topit.

RO 133561 B1

1 Compoziția pentru obținerea de acid polilactic cu comportare termică îmbunătățită
2 pentru imprimare 3D prin metoda filamentului topit, conform invenției, este constituită din 100
3 părți în greutate izomerul levo al acidului polilactic, până la 55 părți în greutate acid polilactic
4 cu 13% secvențe dextro, 1...6 părți în greutate agent de nucleere, până la 40 părți în greutate
5 agent de ranforsare, 0,1...0,5 părți în greutate fenoli împiedecați steric, 0,01...5 părți în
6 greutate bis-stearamida, până la 3 părți în greutate polietilen glicol sau alt tip de plastifiant
7 specific acidului polilactic și opțional până la 2 părți în greutate concentrate de culoare în
8 acid polilactic cu masa moleculară mică, în nuanțe impuse de aplicația vizată.

9 În compoziție, cele două tipuri de acid polilactic care se pot utiliza, au un conținut de
10 stereozomer de 98...99% în greutate în cazul variantei levo și 7...13% în greutate în cazul
11 tipului dextro.

12 În compoziția conform invenției, agenții de nucleere pot fi compuși anorganici,
13 organici sau macromoleculari, de preferință N, N', N"-triciohexil-1,3,5-benzen-tricarboxil
14 amida, tetrametilen - dicarboxilic - dibenzoil - hidrazida, de preferință 3,5 bis (metoxi carbonil)
15 benzen sulfonat de potasiu.

16 În compoziția conform invenției, agenții de ranforsare pot fi săruri anorganice de tipul
17 carbonat de calciu, silicat de magneziu hidratat, dioxid de titan, de preferință silicat de
18 magneziu hidratat.

19 Procedul de obținere a compoziției conform invenției, constă într-o primă fază, în
20 care se condiționează componentii higroscopici, prin uscare timp de 4...6 h, la o viteză de
21 circulație a aerului de cel puțin 0,04 m³/min·kg, la o temperatură de 80...120°C, după care,
22 în faza a doua, de compoundare - omogenizare, în polimer se dispersează restul componen-
23 telor, la o viteză de rotație mică, la 3 min de la topire, într-un extruder dublu șneccu cu un
24 raportul L/D de 40...47, la o temperatură de 150...230°C, la o viteză de rotație de
25 55...250 rpm, iar în faza a treia, materialul polimeric multifazic rezultat se granulează și se
26 prelucrează ulterior în filamente, pentru imprimarea 3D.

27 Compoziția și procedul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

28 - folosește un polimer regenerabil (acid polilactic) care prezintă față de alte tipuri
29 similare numeroase avantaje: monomerul folosit se obține prin fermentația porumbului cu
30 formare de acid lactic și ulterior lactidă ceea ce înseamnă ca prin folosirea acidului polilactic
31 se contribuie la fixarea unei cantități importante de CO₂, se face economie de energie, se
32 diminuează suprafețele agricole folosite pentru îngropare;

33 - noul tip de acid polilactic prezintă rezistență la degradare termooxidativă spre
34 deosebire de acid polilactic care se degradează rapid la prelucrarea din topitură prin
35 scăderea masei moleculare, mai ales în prezența apei. Distrucția are loc la legătură esterică
36 din acidul polilactic sensibilă la temperatură și conduce la formare de monomer și/sau
37 oligomeri esterici. La degradarea termică are loc hidroliza, depolimerizare, oxidare, reacții
38 de trans esterificare inter și intra moleculare, la temperaturi mai mici decât punctul de topire
39 a polimerului iar rata distrucției termice crește foarte mult la temperaturi peste cea de topire;

40 - noul tip de acid polilactic prezintă o foarte bună prelucrabilitate prin extrudare iar
41 filamentele pentru imprimarea 3D iar acestea au aspect lis, diametru constant, nu se rupe
42 la solicitări banale, se topesc într-un interval îngust și adânc de temperatură și cristalizează
43 la temperaturi mai mari cu 5-40°C ceea ce înseamnă efort mai mic pentru îndepărtarea
44 căldurii pentru răcirea pieselor obținute prin imprimarea 3D;

45 - noul tip de acid polilactic realizabil conform invenției elimină celor două deficiențe
46 majore specifice acid polilactic utilizat la imprimarea 3D și anume stabilitatea termică și
47 rezistențele mecanice relativ scăzute și în plus prezintă multe avantaje atât pentru
48 imprimarea 3D (filament cu topire și cristalizare controlate, filament cu diametru optim) cât

RO 133561 B1

și în utilizarea produsului realizat prin imprimare 3D (prin valorile HDT, rezistenței la șoc IZOD, rezistenței la rupere, stabilității dimensionale etc), proprietăți funcționale care fac posibile aplicațiile în domenii performante. În funcție de compoziție noile materiale pot avea și proprietăți optice îmbunătățite făcând posibilă trecerea la folosirea acidului polilactic pentru imprimare 3D, produse pentru aplicații performante.

Compoziția conform invenției înlătură dezavantajele compozițiilor cunoscute prin aceea că, în scopul creșterii rezistenței termice și mecanice a acidului polilactic prin controlul structurii morfologice, acidul polilactic este modificat fizic cu acidul polilactic cu conținut de secvențe dextro și cu agenți de nucleere și cu umpluturi minerale și cu aditivi de curgere și cu stabilizatori termooxidativi și cu alți aditivi de prelucrare din topitura cu obținerea unui material polimeric cu morfologie controlate pentru produse realizate prin imprimare 3D cu destinații performante. Ca agenți de nucleere se pot folosi săruri organice sau anorganice care au proprietatea că nu se topesc la temperatura la care se face înglobarea în matricea polimerică cum ar fi de exemplu: fosfații metalici stratificați, azotatul de bor, derivații acidului izoftalic etc. Se mai pot folosi anumite umpluturi anorganice care însă trebuie să acționeze ca agenți de nucleere nu ca agenți de ranforsare cum ar fi de exemplu: hidroxiapatita.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea că, în scopul realizării unui material polimeric pe bază de acid polilactic, în prima fază, polimerul regenerabil și umplutura anorganică se usucă până la limite bine stabilite după care, în faza a doua a procedurii cea de compoundare - omogenizare se adaugă în matricea topită a polimerului regenerabil, la viteza de rotație mici, după circa 3 min de la topirea polimerului, agenții de nucleere, umpluturile anorganice, agenții de curgere, plastifianții, stabilizatorii termooxidativi, această fază desfășurându-se într-un extruder dublu șnec care în prealabil a fost curățat folosind o procedură bine definită, care prezintă efect superior de omogenizare datorită profilului bine definit al elementelor active și lucrează la temperaturi și viteze de rotire a melcului prestabilite materialul polimeric multifazic pe bază de acid polilactic rezultat fiind granulat și prelucrat ulterior în filament pentru imprimarea 3D sau profilat direct în filamente pentru imprimarea 3D după care, filamentul astfel obținut după calibrare este prelucrat în produs finit prin imprimare 3D.

În continuare se dau două exemple de realizare a compoziției și procedurii conform invenției.

Exemplul 1

33 Se usucă 100 de kg de acid polilactic 98% secvențe levo, timp de 6 h la 80°C, în
35 etuve în care cu circulația aerului are o viteză de 0,04 m³/min·kg, și 14 kg silicat de magneziu
37 hidratat format din lamele de 10 μm (astfel încât vâscozitatea intrinsecă, în cazul polimerului
39 să nu scadă cu mai mult de 0,1%, adică să aibă umiditate de 0,001...0,01 părți în greutate,
41 iar în cazul umpluturii anorganice nu mai mult 0,01 părți în greutate), după care se amestecă,
43 la temperatura mediului, timp de 15 min, într-un amestecător de materiale solide uzual în
45 industria materialelor acid polilactic după care, în același amestecător, se adaugă 0,50
47 kg de Irganox 900, 1 kg de bis-stearamidă, 1 kg 3,5 bis (metoxi carbonil) benzene sulfonat
de potasiu, și 0,5 kg de polietilen glicol 4000, 1 kg concentrate de culoare în acid polilactic
cu masa moleculară mică, se continuă amestecarea în stare solidă tip de 10 min, iar apoi,
în etapa următoare, amestecul solid astfel obținut se compoandază într-un extruder cu doi
melci care are raportul lungime melc (L)/diametru melc (D) este de cel puțin 47, a fost curat
în avans prin purjare cu polimeri cu vâscozitate a topiturii ridicată, a fost încălzit la
temperaturi, de la alimentare-pe duză de 175-190-220°C și lucrează la viteza de rotație de
75 rpm. Filamentele rezultate se răcesc în baie de apă după care, înainte de granula, se
usucă într-un dispozitiv de uscare la temperatura de 110°C, se granulează într-un granulator

RO 133561 B1

1 uzual în industria polimerilor iar granulele obținute se păstrează în saci sigilați, urmând că,
3 dacă în procesele ulterioare de prelucrare în produs finit prin imprimare 3D, granulele
5 rămase să fie păstrate în ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obținute au
7 proprietăți conform cu tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Temperatura de cristalizare, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	123,66
2	Interval de temperatură în care are loc cristalizarea, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	118-132
3	Temperatura de topire, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	172,66
4	Interval de temperatură în care are loc topirea, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	168-178
5	Pierdere de masa la 180-220°C, % ATG	1-1,2
6	Rezistența la șoc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	31,7; 8,6 2x
7	Stabilitate dimensională, raportare lungime/lățime acid polilacticute 20 x 10 mm, înainte și după condiționare în etuvă cu circulație de aer la 80°C timp de 20 min	0
8	HDT, °C, ISO 75/2004 (epruvete realizate prin presare din foi vălțuite/epruvete injectate din granule)	150/75
9	Efort de tracțiune la încărcare maximă, MPa, 50 mm/min	6384
10	Alungire la încărcare maximă, %, 50 mm/min.	203
11	Rezistența la rupere, MPa, 50 mm/min.	6233
12	Alungirea la rupere, %, 50 mm/min.	233

^xMăsurători pe epruvete necondiționate; ^{2x} abatere standard

27 Proprietățile prezentate în tabelul 1 demonstrează că tipul de acid polilactic obținut
29 conform invenției are proprietăți funcționale îmbunătățite față de varianta care a fost
31 modificată deoarece: rezistența la șoc Izod este de 31,7 kJ/m² față de 1,2 kJ/m² în cazul
33 acidului polilactic nemodificat nemodificat, HDT este 150°C față de 80-90°C pentru acidul
35 polilactic baza, efortul de tracțiune la încărcarea maximă este 63,84 MPa față de 50 în cazul
37 acid polilactic nemodificat. Adecvată noului tip de acid polilactic realizat conform exemplului
39 1 pentru imprimarea 3D rezultat din aceea că intervalul de topire este de doar 10°C față de
41 15-17°C pentru polimerul nemodificat. Aceasta înseamnă că procesul de topire la depunerea
43 strat peste strat este mult mai bine controlat și de aceea piesele realizate prin imprimare 3D
45 vor avea mult mai puține defecte. Faptul că polimerul modificat cristalizează într-un interval
de temperatură cu 19-23°C mai ridicat decât acidul polilactic nemodificat nemodificat este
un alt avantaj la faza de răcire a pieselor realizate prin imprimare 3D. Aceasta înseamnă că
efortul care trebuie făcut pentru răcirea piesei nou obținută astfel încât aceasta să-și
păstreze forma pentru îndepărtarea căldurii este mai mic.

Exemplul 2

Se usucă 95 de kg de acid polilactic cu 98% conținut de secvențe levo și 5 kg acid
polilactic cu 13% conținut de secvențe dextro de 13% timp de 4 h la 90°C, în etuve în care
cu circulația aerului are o viteză de 0,04 m³/min.kg, după care se amestecă, la temperatura
mediului, timp de 15 min, într-un amestecător de materiale solide uzual în industria mate-
rialelor acid polilacticstic după care, în același amestecător, se adaugă 0,25 kg de Irganox

RO 133561 B1

900, 0,5 kg de bis-stearamida, se continuă amestecarea în stare solidă tip de 8 min, iar apoi, în etapa următoare, amestecul solid astfel obținut se compoandază într-un extruder cu doi melci care are raportul lungime melc (L)/diametru melc (D) este de cel puțin 40 și care a fost curat în avans prin purjare cu polimeri cu vâscozitate a topiturii ridicată, a fost încălzit la temperaturi, de la alimentare-pe duza de 180-195-225°C și lucrează la viteza de rotație de 50-100 rpm. Filamentele rezultate se răcesc în baie de apă după care, înainte de granulă, se usucă într-un dispozitiv de uscare la temperatura de 110°C, se granulează într-un granulator uzual în industria polimerilor iar granulele rezultate se păstrează în saci sigilați, urmând că dacă în procesele ulterioare de prelucrare în produs finit prin imprimare 3D pentru aplicații optice, granulele care nu se consumă să fie păstrate în ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obținute au proprietăți conforme cu tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	Proprietate*, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Temperatura de cristalizare, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	11062
2	Interval de temperatură în care are loc cristalizarea, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	104-115
3	Temperatura de topire, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	17738
4	Interval de temepatură în care are loc topirea, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	170-182
5	HDT, °C, ISO 75/2004 (epruvete realizate prin presare din foi vâlțuite	148
6	Rezistența la șoc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	381

* Măsurători pe epruvete necondiționate

Proprietățile prezentate în tabelul 2 demonstrează că tipul de acid polilactic obținut conform invenției are proprietăți funcționale îmbunătățite față de varianta care a fost modificată deoarece are atât proprietățile de material cât și comportarea la imprimarea 3D îmbunătățite față de acid polilactic nemodificat. Se observă că atât HDT cât și rezistența la șoc Izod au valori superioare față de acid polilactic nemodificat (valori prezentate în exemplul 1 de realizare a invenției). Noul tip de acid polilactic se topește într-un interval mai îngust și de aceea va fi controlată mult mai bine comportarea la topire a filamentului în timpul imprimării 3D. Comportarea la cristalizare este un alt avantaj al noului tip de acid polilactic întrucât poate fi controlat mult mai bine procesul de răcire.

Revendicări

1

3 1. Compoziție pentru obținerea de acid polilactic cu comportare termică îmbunătățită
pentru imprimare 3D prin metoda filamentului topit, **caracterizată prin aceea că**, este
5 constituită din 100 părți în greutate izomerul levo al acidului polilactic, până la 55 părți în
6 greutate acid polilactic cu 13% secvențe dextro, 1...6 părți în greutate agent de nucleere,
7 până la 40 părți în greutate agent de ranforsare, 0,1...0,5 părți în greutate fenoli împiedecați
steric, 0,01...5 părți în greutate bis-stearamida, până la 3 părți în greutate polietilen glicol sau
9 alt tip de plastifiant specific acidului polilactic și opțional până la 2 părți în greutate
concentrate de culoare în acid polilactic cu masa moleculară mică, în nuanțe impuse de
11 aplicația vizată.

13 2. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, cele două tipuri
de acid polilactic care se pot utiliza, au un conținut de stereoizomer de 98...99% în greutate
în cazul variantei levo și 7...13% în greutate în cazul tipului dextro.

15 3. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, agenții de
nucleere pot fi compuși anorganici, organici sau macromoleculari, de preferința N, N', N''-
17 triciclohexil-1,3,5-benzen - tricarboxil amida, tetrametilen - dicarboxilic - dibenzoil - hidrazida,
de preferință 3,5 bis (metoxi carbonil) benzen sulfonat de potasiu.

19 4. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, agenții de
ranforsare pot fi săruri anorganice de tipul carbonat de calciu, silicat de magneziu hidratat,
21 dioxid de titan, de preferință silicat de magneziu hidratat.

23 5. Procedeu de obținere a compoziției definite în revendicarea 1, **caracterizat prin**
aceea că, în prima fază, se condiționează componentii higroscopici, prin uscare timp de 4...6
h, la o viteză de circulație a aerului de cel puțin 0,04 m³/min·kg, la o temperatură de
25 80...120°C, după care, în faza a doua, de compoundare - omogenizare, în polimer se
dispersează restul componentelor, la o viteză de rotație mică, la 3 min de la topire, într-un
27 extruder dublu șneccu cu un raportul L/D de 40...47, la o temperatură de 150...230°C, la o
viteză de rotație de 55...250 rpm, iar în faza a treia, materialul polimeric multifazic rezultat
29 se granulează și se prelucrează ulterior în filamente, pentru imprimarea 3D.

