



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00079**

(22) Data de depozit: **11/02/2019**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2020 BOPI nr. **8/2020**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAȚUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, 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.CTIN.BOGHIU,
NR.5, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• GIRBACIU ANDREEA BEATRICE,
STR.LIVEZILOR, NR.11, PLOIEȘTI, PH, RO;
• TOMA ION, STR.UNGURENI, NR.69,
COM.JILAVA, IF, RO;
• STOICA RUSANDICA,
ALEEA CPT.GH.DECUSEARA NR.10,
BL.E2B, SC.1, AP.9, TECUCI, GL, RO

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR FUNCȚIONALE ALE ACIDULUI POLILACTIC DESTINAT IMPRIMĂRII 3D

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material pe bază de acid polilactic având proprietăți funcționale îmbunătățite, destinație imprimării 3D, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul conform inventiei este constituit, în părțile în greutate, din 100 părți izomerul levo al acidului polilactic cu 96...99% conținut de stereoizomer, și/sau 2...55 părți izomer dextro al acidului polilactic cu 5...10% conținut de stereoizomer, și/sau 25...35 părți modifier de soc, și/sau 1...3 părți fenoli împiedicăți sterici, și/sau 0,05...3 părți concentrate de culoare cu masa moleculară mică. Procedeul conform inventiei constă în aceea că, în prima fază, se usucă acidul

polilactic până la o umiditate remanentă de 0,01...0,02%, după care în faza a doua de compoundare-omogenizare se dispersează modifierul de soc în matricea topită a acidului levo polilactic, urmată de extruderea într-un extruder dublu șnec, la temperaturi de 160...230°C, o viteză de rotire a a melcului de 55...250 rpm, uscarea granulelor formate, sitare după dimensiuni, și ambalare sau prelucrare în filament, pentru imprimarea 3D.

Revendicări: 3

Figuri: 2

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU IMBUNATATIREA PROPRIETATILOR FUNCTIONALE ALE ACIDULUI POLILACTIC DESTINAT IMPRIMARII 3D

DESCRIERE

Inventia se refera la o compositie si un procedeu pentru imbunatatirea proprietatilor functionale ale acidului polilactic (PLA) destinat imprimarii 3D prin metoda filamentului topit pentru a realiza produse cu aplicatii performante.

Acidul polilactic (PLA) este un poliester biodegradabil (poate fi distrus prin compostare controlata) si biocompatibil, de provenienta regenerabila, care poate fi modificat fizic si fizico-chimic in maniera dorita pentru a dezvolta noi materiale si care ocupa o pozitie cheie pe piata, intrucat se prelucreaza in produse tehnice cu aplicatii in biomedicina, ambalaje, fibre, etc. [1].

Una din cele mai noi aplicatii ale PLA este imprimarea 3D prin metoda filamentului topit, tehnica considerata o posibila a treia revolutie tehnologica. 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 dezvolta miros si nici nu elimina gaze periculoase la topire, se imprima cu viteza mare, etc. [2].

Desi are proprietati mecanice similare cu polietilen tereftalatului (PET) si are rezistenta la tractiune (σr) si modul la tractiune mai mari decat a multor poliesteri, PLA prezinta totusi dezavantajul unei alungiri la rupere (ϵ_r) mici (1% - 2 %), ceea ce inseamna capacitate scaduta de absorbtie a energiei mecanice (tractiune sau soc) (*toughness is poor*), adica incapacitate de a preveni deteriorarea functionala, in utilizare, din cauza solicitariilor mecanice extensionale.

In scopul dezvoltarii de tipuri noi de PLA si materiale pe baza de PLA se cunoaste un procedeu de obtinere a acidului polilactic din enantiomerul L al acidului lactic (acid 2-hidroxipropanoic), asistat de microunde, intr-o singura etapa, fara solvent, fara catalizator si fara produsi secundari [3] care prezinta insa, dezavantajul ca nu este rentabil sa se produca in cantitati mari, astfel incat sa poata fi supus unor viitoare procedee de modificare pentru asigurarea proprietatilor necesare utilizarii la imprimarea 3D.

In scopul dezvoltarii de tipuri noi de PLA si materiale pe baza de PLA se mai cunoaste un procedeu de obtinere a PLA din zер, cu o concentratie de 75 g/L lactoza, in baza unui procedeu de fermentatie lactic folosind *Lactobacillus* imobilizat in alginat cu 5% chitosan, a unei solutii apoase de 50 % acid polilactic [4] care prezinta insa dezavantajul ca presupune manipularea unor volume mari de lichid in cazul unor productii mari in vederea utilizarii la imprimare 3D – metoda filamentului topit si modificarii pentru asigurarea proprietatilor impuse de aceasta utilizare.

In scopul dezvoltarii de tipuri noi de PLA si materiale pe baza de PLA se mai cunosc o compositie si un procedeu care transforma acidul polilactic intr-un bio-nano-compozit cu proprietati antimicrobiene si antioxidantice pentru aplicatii medicale. Compozitia este formata din acid polilactic, ulei de soia epoxidat, colagen hidrolizat, vitamina E, agent de compatibilizare, nanoparticule de argint. Procedeul consta in prelucrarea materiilor prime in topitura, la 175°C, timp de 10 min., dupa care, prin presare la 200 bar, se obtine o placă care are extensibilitatea de 4,02 – 39,97 mm si rezistenta la rupere de 14,88 – 30,76 MPa. Compozitia si procedeul prezinta insa dezavantaje legate de stabilitatea termica in conditii inglobarii in



PLA prin tehnici din topitura a unora dintre componentii compositiei, iar proprietatile mecanice ale materialului rezultat nu sunt din clasa materialelor polimerice rezistente [5].

In scopul dezvoltarii de tipuri noi de PLA si materiale pe baza de PLA se mai cunoaste o compositie in care PLA este modificat cu polidioxanona si printr-un procedeu de electrospinning noul material este transformat in structuri de sustinere celulara destinate ingineriei tesuturilor [6], dar care prezinta dezavantajul ca modifierul utilizat confira alte proprietati decat cele de durabilitate, iar procedeul de transformare in produs finit este altul decat imprimarea 3D.

In scopul dezvoltarii de tipuri noi de PLA si materiale pe baza de PLA se mai cunoaste o compositie si un procedeu conform caror se obtine un material pe baza de PLA de modificare cu umpluturi anorganice, agenti de nucleere etc., care prezinta dezavantajul ca materialul rezultat are proprietati mecanice (ex: alungire la rupere de doar 2-2.5 %) care nu il includ in clasa materialelor polimerice rezistente [7].

In scopul dezvoltarii de tipuri noi de PLA si materiale pe baza de PLA se cunoaste o compositie si un procedeu care conduce la o varianta de material stratificat pentru ambalaje alimentare si care prezinta dezavantajul ca foloseste aditivi care au stabilitate termica mica, cum sunt uleiul de argan si ulei din samburi de cirese, si de aceea, pentru introducere in matricea polimérica necesita procedee laborioase de microincapsulare si astfel costisitoare, cel putin din punct de vedere al consumului de manopera [8] .

In scopul obtinerii unor materiale polimerice pe baza de PLA se mai cunoaste o compositie pe baza de PLA, o compositie formata din PLA, plastifianti, chitosan cu continut de ulei de macese encapsulat, alti aditivi de prelucrare din topitura destinata ambalajelor alimentare [9], dar care prezinta dezvantaje legate, pe de o parte de faptul ca materialul are alte proprietati functionale decat cele specifice materialelor polimerice rezistente, iar pe de alta parte este dificil de realizat in conditii industriale, pentru o productie de masa, inglobarea uleiului de macese in chitosan.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este aceea ca identifica componentii, modul de asociere al acestora si procedeul de lucru care conduce la realizarea unui nou material, regenerabil pe baza de PLA care are capacitatea de a absorbi energia de rupere (fig.1) si de a rezista la solicitari mecanice mari, fara deteriorare, prin aceea ca in baza solutiei alese se schimba, dupa un mecanism controlat, caracterul ruperii si valoarea proprietatilor mecanice, din casant, fara alungire la rupere si fara rezistenta la soc (fig.2), in ductil cu alungire la rupere si rezistenta la soc mare, valori specifice materialelor polimerice rezistente, cu prelucrabilitate a noului material in produs finit inclusiv prin imprimare 3D - metoda filamentului topit.

Compozitia conform inventiei inlatura dezvantajele compositiilor cunoscute prin aceea ca, in scopul imbunatatirii proprietatilor functionale ale PLA pentru a le aduce la nivelul de performanta specific materialelor polimerice rezistente care se prelucreaza in produs finit prin imprimare 3D, 100 parti izomer levo al PLA - PLLA (polimer matrice) este modificat fizic cu (0 – 30) parti izomer dextro al PLA (PLA-PDLA), cu (25 – 35) parti modifier de soc, cu structura chimica selectata care permite controlarea proprietatilor de rupere ale polimerului matrice printr-un mecanism conform caruia, datorita bunei adeziuni cu polimerul matrice, particulele in care a fost transformat modifierul de soc prin procedeul selectat, se comporta ca si concentratori de eforturi cu capacitate mare de absorbtie a energiei care poate produce ruperea si sau (1 – 3) parti stabilizator termo-oxidativ de prelucrare, modifieri de soc putand fi: poliuretani termoplastici sau/si



poli (ϵ caprolactona) sau/ si poliesteri ramificati sau/si copolimer stiren – butadiena – stiren sau /si copolimer etilena – acetat de vinil sau/si copolimer metil metacrilat – butadiene – stiren.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea ca, in scopul imbunatatirii proprietatilor functioanale, PLA (PLLA si, dupa caz, PDLA), *in prima faza*, este uscat la $90^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ pana la umiditatea remanenta de 0.001 % – 0.01 % dupa care, *in faza a doua* a procedeului acesta (acestia) sunt amestecati, in stare solida, la temperatura camerei, timp de 10 – 15 min., in amestecatoare uzuale in industria materialelor plastice, cu modificadorul de soc si stabilizatorii termooxidativi de prelucrare, iar apoi, *in faza a treia a procedeului*, cea de compoundare – omogenizare, modificadorul de soc este *dispersat uniform* in matricea topita a acidul levo polilactic (PLLA), aceasta faza desfasurandu-se intr-un extruder dublu s nec cu elemente de omogenizare in zona de compresie astfel incat sa fie posibila dispersarea modificadorului de soc sub forma de picaturi mici (particule in momentul solidificarii), extruder care lucreaza la temperaturi din intervalul $160^{\circ}\text{C} - 230^{\circ}\text{C}$, la viteze de rotire a melcului de 55 – 500 rpm, topitura compoundului astfel format fiind in continuare granulata prin taiere sub apa de racire, urmand ca, *in faza urmatoare* a procedeului granulele obtinute sa fie sortate si ambalate corespunzator astfel incat sa poata fi folosite ulterior la obtinerea de filament si la imprimare 3D prin metoda filamentului topit.

Compozitia si procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Foloseste un polimer regenerabil (PLA) care prezinta, fata de alte tipuri similare, numeroase aspecte favorabile: prin folosirea PLA se contribuie la fixarea unei cantitati importante de CO_2 prin fabricarea porumbului (amidon), deoarece monomerul folosit pentru fabricarea acestui polimer se obtine prin fermentatia porumbului cu formare de acid lactic si ulterior lactida.
- Nu mai sunt necesare suprafete agricole pentru ingropare ca in cazul scoaterii din uz a produselor plastice fabricate din polimeri si materiale polimerice pe baza de resurse conventionale.
- Noul material avand capacitatea controlata de absorbtie si de stocare a energiei, acesta va avea si abilitatea de a nu se rupe la o incarcare brusca, ceea ce inseamna durata de viata mult imbunatatita in conditii de buna functionare, sub actiunea unor forte mari de deformare prin tractiune si soc.
- Transforma PLA dintr-un material plastic casant, cu alungire la tractiune si rezistenta la soc mica, intr-un material plastic regenerabil, cu rupere ductila, controlata, care are rezistenta la rupere, alungire la rupere si rezistenta la soc mari din clasa materialelor plastice rezistente care se prelucreaza bine in filament pentru imprimarea 3D, pentru aplicatii durabile. Rezistenta la rupere a noului material va fi mai mica decat cea caracteristica unui plastic casant (brittle), dar mai mare decat cea specifica unui plastic ductil (soft plastic). Daca PLA nemodificat are alungire la rupere de 2 – 2.5 %, atunci noul material are o alungire la rupere de cca. 200 de ori mai mare.
- Noile materiale au o capacitate ridicata de recuperare a formei, dupa actiunea unei forte, capacitate care este reflectata de valorile rigiditatii (“stiffness”). Aceste materiale trec din starea solida in cea inalt elastic si ulterior in cea de curgere la valori de temperatura din intervalul $80^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$. Pierderea de energie prin caldura datorita comportarii plastice este dependenta de numarul defectelor de retea, dar conform procedeului propus



este controlata prin gradul de dispersare a modificadorului de soc in matricea PLA si a aderentei dintre particulelor modificadorului si cele ale matricei reprezentata de PLA.

- Daca fluiditatea PLA, definita ca si cantitate de topitura care curge, intr-un timp prestabil, printr-un ajutat cu geometrie controlata este mica, materialul realizabil conform compozitiei si procedeului propus are fluiditatea dubla, ceea ce inseamna comportare foarte buna la imprimarea 3D datorita proprietatilor de curgere, si realizarea de repere cu forme complexe, dificil de realizat prin alte tehnici.
- Rezistenta la curgere a topiturilor materialului realizabil conform inventiei este cu 15 % - 50 % mai mica ceea ce inseamna si degradabilitate la prelucrarea in filamente si ulterior la imprimare 3D mai mica. Susceptibilitatea scazuta la degradare a noului material realizabil conform inventiei este un avantaj legat de calitatea produselor realizate prin imprimare 3D;
- Noul material prezinta o foarte buna prelucrabilitate prin extrudere, iar filamentele au aspect lis, diametru si ovalitate in domeniul de admisibilitate ale standardelor in vigoare ceea ce inseamna avantaje reale pentru imprimarea 3D.

Se dau, in continuare, doua exemple de realizare a compositiei si procedeului conform inventiei.

Exemplul 1

Se usuca 67 de kg de PLA cu continut de izomer levo 98 % timp de 6 ore la 80°C, in etuve cu circulatia aerului, dupa care, se amesteca cu 32 kg copolimer metilmacrilat – butadiena – stiren, la temperatura mediului si 1 kg de Irganox 900, timp de 7 min., iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoudeaza intr-un extruder cu doi melci care au raportul lungime (L) / diametru (D) de 50, la temperaturi de 165°C – 190°C – 220°C (de la alimentare-pe duza), viteza de rotatie de 200 rpm., iar compoundul astfel obtinut este granulat prin taiere sub apa de racire. Granulele obtinute se usuca intr-un dispozitiv de uscare la temperatura de 110°C, se sorteaza prin sitare dupa marime, iar granulele obtinute se pastreaza in saci sigilati, urmand ca apoi sa fie transformate in filament prin tehnici uzuale de extrudere, iar filamentele astfel obtinute sa fie folosite la imprimarea 3D. Granulele astfel obtinute au proprietati conform cu tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Modul de stocare, 20°C – 60°C, MPa	1700
2	Rigiditate, 20°C – 60°C, N/m	320000
3	Modul de pierderi, 20°C – 60°C, MPa	60
4	Tan delta	0,243
5	Temperatura tranzitiei sticloase, °C	82
6	Rezistenta la tractiune la curgere superioara, MPa, 5 mm/min.	40
7	Rezistenta la rupere la tractiune, 5 mm/min.	35
8	Alungirea la rupere la rupere, 5 mm/min.	420
9	Rezistenta la soc crestat, 23°C, ciocan 2,75 kg	32,7
10	Indice de curgere in topitura, g/10 min., 190°C, 2,16kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	5,188 / 16.24/18.26 / 52.61
11	Vascozitatea dinamica, Pa*s, 190°C, 2,16kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	965 / 975 / 1517 / 1528
12	Raport de curgere, 190°C, 2,16kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	0,830 / 0,852 / 1,40 / 1,40 / 1,40

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



Exemplul 2

Se usuca 70 de kg de PLA cu continut de izomer levo 98 % si 4 kg PLA cu continut de izomer dextro de 13 % timp de 1.5 ore la 90°C dupa care, se amesteca la temperatura mediului, timp de 8 min., intr-un amestecator de materiale solide utilizat in industria materialelor plastice 25 kg poliester hiper ramificat de tip Boltorn H 40 dupa care, in acelasi amestecator, se adauga 1 kg de Irganox 900 si se continua amestecarea in stare solida tip de 5 min., iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoundeaza intr-un extruder cu doi melci cu raportul L (lungime) / diametru melc (D) 50, la temperaturi, de la alimentare-pe duza de 160°C – 180°C – 190°C si de rotatie de 220 rpm, iar topitura compoundului astfel formata este granulata prin taiere sub apa de racire. Granulele obtinute se usuca intr-un dispozitiv de uscare la temperatura de 110°C, se sorteaza prin sitare dupa marime si se pastreaza in saci sigilati, urmand ca apoi sa fie transformati in filament prin tehnici uzuale de extrudere, iar filamentele astfel obtinute sa fie folosite la imprimarea 3D. Granulele astfel obtinute au proprietati conform cu tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Modul de stocare, 20°C – 60°C, MPa	2500
2	Rigiditate, 20°C – 60°C, N/m	240000
3	Modul de pierderi, 20°C – 60°C, MPa	52000
4	Tan delta	0,17
5	Temperatura tranzitiei sticloase, °C	83
6	Rezistenta la tractiune la curgere superioara, MPa, 5 mm/min.	45
7	Rezistenta la rupere la tractiune, 5 mm/min.	42
8	Alungirea la rupere la rupere, 5 mm/min.	480
9	Rezistenta la soc crestat, 23°C, ciocan 2,75 kg	32
10	Indice de curgere in topitura, g/10 min., 190°C, 2.16kg/3.8 kg/5 kg/10 kg	5,78 / 17.4/20.6 / 48.61
11	Vascozitatea dinamica, Pa*s, 190°C, 2.16kg/3.8 kg/5 kg/10 kg	823 / 912 / 1426 / 1402
12	Raport de curgere, 190°C, 2.16kg/3.8 kg/5 kg/10 kg	0,945 / 0,980 / 1,607 / 4,430

^x Masuratori pe epruvete conditionate



25

COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU IMBUNATATIREA PROPRIETATILOR FUNCTIONALE ALE ACIDULUI POLILACTIC DESTINAT IMPRIMARII 3D

REVENDICARI

1. Compozitie pentru realizarea de acid polilactic cu proprietati functionale imbunatatite, destinat imprimarii 3D prin metoda filamentului topit pentru aplicatii performante, caracterizata prin aceea ca este constituita din 100 parti izomerul levo al acidului polilactic cu 96 – 99 % continut de stereiozomer, si /sau (2 -55) parti izomer dextro al acidului polilactic cu 5- 10 % continut de stereiozomer si/sau (25 – 35) parti modificador de soc si/sau (1 – 3) parti fenoli impiedecati steric si/sau (0.05 – 3) parti concentrate de culoare in PLA cu masa moleculara mica, in nuante impuse de aplicatia vizata.
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca modificadorii de soc pot fi copolimerii stiren – butadiene – stiren sau metil metacrilat – butadiene – stiren sau poliesterii hiper-ramificati (polimeri dentritici) de tipul poliesterilor – polioli cu ramificatii de 2,2-bis(metilol) acid propionic sau poliuretan termoplastice.
3. Procedeu de modificare a acidului polilactic in scopul imbunatatirii proprietatilor functionale si utilizarii la imprimare 3D prin metoda filamentului topit pentru aplicatii performante caracterizat prin aceea ca, in prima faza, acidul polilactic se usuca pana la umiditatea remanenta de 0.01 % – 0.02 % dupa care, in faza a doua de compoundare - omogenizare modificadorul de soc se disperseaza in matricea topita a acidul levo polilactic (PLLA) prin adaugarea modificadorului de soc si /sau a stabilizatorilor termooxidativi, la extruderea intr-un extruder dublu s nec sau prin amestecare inaintea extruderului, astfel incat particulele modificadorului de soc care se formeaza sa aiba dimensiuni mici si sa fie uniform dispersat in matricea polimérica de baza, posibila daca extruderul are un raport L/D mai mare de 45, lucreaza la temperaturi din intervalul 160°C – 230°C si la viteze de rotire a melcului de 55 – 250 rpm urmand ca in faza urmatoare granulele formate sa fie uscate timp de 10 min. la 110 °C, apoi sitate dupa dimensiuni si dupa caz ambalate sau prelucrate in filament pentru imprimarea 3D cu diametrul de 1.75 mm si respectiv 3 mm, in etapa finala a procedeului filament pentru imprimarea 3D.



COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU IMBUNATATIREA PROPRIETATILOR FUNCTIONALE
ALE ACIDULUI POLILACTIC DESTINAT IMPRIMARII 3D

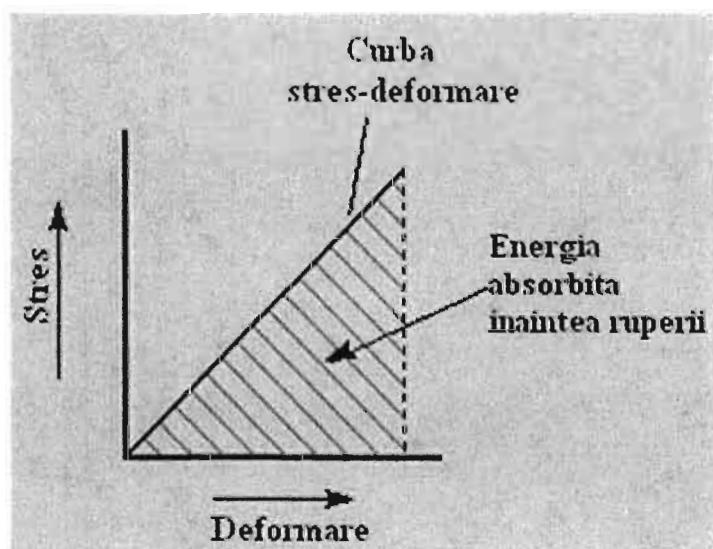


Fig.1



COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU IMBUNATATIREA PROPRIETATILOR FUNCTIONALE
ALE ACIDULUI POLILACTIC DESTINAT IMPRIMARII 3D

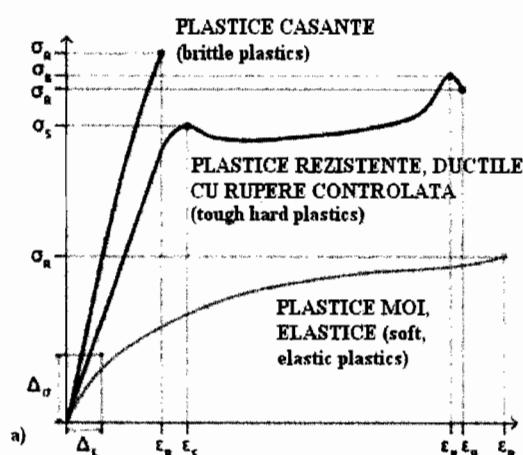


Fig.2

