



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2023** BOPI nr. **2/2023**

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

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL 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 BAIJA 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,  
COMUNA JILAVA, IF, RO;**  
• **STOICA RUSANDICA, ALEEA CPT.GH.  
DECUSEARA NR.10, BL.E2B, SC.1, AP.9,  
TECUCI, GL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 3196227 A1; CN 106751607**

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



# RO 134389 B1

1 Inventția se referă la o compoziție pentru îmbunătățirea proprietăților funcționale ale  
acidului polilactic (PLA) destinat imprimării 3D prin metoda filamentului topit pentru a realiza  
3 produse cu aplicații performante și la un procedeu de obținere a acestei compoziții.

5 Acidul polilactic (PLA) este un poliester biodegradabil (poate fi distrus prin compos-  
tarea controlată) și biocompatibil, de proveniență regenerabilă, care poate fi modificat fizic și  
7 fizico-chimic în maniera dorită pentru a dezvolta noi materiale și care ocupă o poziție cheie  
pe piață, întrucât se prelucrează în produse tehnice cu aplicații în biomedicină, ambalaje,  
9 fibre etc. [Michael Arthur Cuiffo, "Impact of the Fused Deposition Printing Process on  
*Polylactic Acid Chemistry and Structure*", *Appl. Sci.* 2017, 7, 579;  
doi:103390/app706079].

11 Una din cele mai noi aplicații ale PLA este imprimarea 3D prin metoda filamentului  
topit, tehnica considerată o posibilă a treia revoluție tehnologică. Utilizarea PLA la impri-  
13 marea 3D este foarte convenabilă, întrucât se poate imprima pe o suprafață rece, aspectul  
piesei după răcire este lucios și neted, nu dezvoltă miros și nici nu elimină gaze periculoase  
15 la topire, se imprimă cu viteză mare etc. [<https://www.digitaltrends.com/cool-tech/abs-vs-pla-3d-printing-materials-comparison/>].

17 Deși are proprietăți mecanice similare cu polietilen tereftalatului (PET) și are  
rezistență la tracțiune ( $\sigma$ ) și modul la tracțiune mai mari decât a multor poliesteri, PLA prezintă  
19 totuși dezavantajul unei alungiri la rupere ( $\epsilon_r$ ) mici (1...2%), ceea ce înseamnă capacitate  
scăzută de absorbție a energiei mecanice (tracțiune sau șoc) (*toughness is poor*),  
21 adică incapacitate de a preveni deteriorarea funcțională, în utilizare, din cauza solicitărilor  
mecanice extensionale.

23 În scopul dezvoltării de tipuri noi de PLA și materiale pe bază de PLA se cunoaște  
un procedeu de obținere a acidului polilactic din enantiomerul L al acidului lactic (acid 2-  
25 hidroxipropanoic), asistat de microunde, într-o singură etapă, fără solvent, fără catalizator  
și fără produși secundari [RO 127829 B1] care prezintă însă, dezavantajul că nu este rentabil  
27 să se producă în cantități mari, astfel încât să poată fi supus unor viitoare procedee de  
modificare pentru asigurarea proprietăților necesare utilizării la imprimarea 3D.

29 În scopul dezvoltării de tipuri noi de PLA și materiale pe bază de PLA se mai  
cunoaște un procedeu de obținere a PLA din zer, cu o concentrație de 75 g/L lactoză, în  
31 baza unui procedeu de fermentație lactică folosind *Lactobacillus* imobilizat în alginat cu 5%  
chitosan, a unei soluții apoase de 50% acid polilactic [RO 128469 B1] care prezintă însă  
33 dezavantajul că presupune manipularea unor volume mari de lichid în cazul unor producții  
mari în vederea utilizării la imprimare 3D - metoda filamentului topit și modificării pentru  
35 asigurarea proprietăților impuse de această utilizare.

37 În scopul dezvoltării de tipuri noi de PLA și materiale pe bază de PLA se mai cunosc  
o compoziție și un procedeu care transformă acidul polilactic într-un bio-nano-compozit cu  
39 proprietăți antimicrobiene și antioxidante pentru aplicații medicale. Compoziția este formată  
din acid polilactic, ulei de soia epoxidat, collagen hidrolizat, vitamina E, agent de compati-  
bilizare, nanoparticule de argint. Procedeu constă în prelucrarea materiilor prime în topitură,  
41 la 175°C, timp de 10 min, după care, prin presare la 200 bar, se obține o placă care are  
extensibilitatea de 4,02...39,97 mm și rezistența la rupere de 14,88...30,76 MPa. Compoziția  
43 și procedeul prezintă însă dezavantaje legate de stabilitatea termică în condițiile înglobării  
în PLA prin tehnici din topitura unora dintre componentii compoziției, iar proprietățile  
45 mecanice ale materialului rezultat nu sunt din clasa materialelor polimerice rezistente  
[RO 130668 A0].

# RO 134389 B1

În scopul dezvoltării de tipuri noi de PLA și materiale pe bază de PLA se mai cunoaște o compoziție în care PLA este modificat cu polidioxanona și printr-un procedeu de electrospining noul material este transformat în structuri de susținere celulară destinate ingineriei țesuturilor [RO 127534 B1], dar care prezintă dezavantajul că modificatorul utilizat conferă alte proprietăți decât cele de durabilitate, iar procedeu de transformare în produs finit este altul decât imprimarea 3D. 1  
3  
5

În scopul dezvoltării de tipuri noi de PLA și materiale pe bază de PLA se mai cunoaște o compoziție și un procedeu conform cărora se obține un material pe bază de PLA de modificare cu umpluturi anorganice, agenți de nucleere etc, care prezintă dezavantajul că materialul rezultat are proprietăți mecanice (exemplu: alungire la rupere de doar 2-2,5%) care nu îl includ în clasa materialelor polimerice rezistente [RO 133561 A2]. 7  
9  
11

În scopul dezvoltării de tipuri noi de PLA și materiale pe bază de PLA se cunoaște o compoziție și un procedeu care conduc la o variantă de material stratificat pentru ambalaje alimentare și care prezintă dezavantajul că folosește aditivi care au stabilitate termică mică, cum sunt uleiul de argan și ulei din sămburi de cireșe, și de aceea, pentru introducerea în matricea polimerică necesită procedee laborioase de microîncapsulare și astfel costisitoare, cel puțin din punct de vedere al consumului de manoperă [RO 131883 B1]. 13  
15  
17

În scopul obținerii unor materiale polimerice pe bază de PLA se mai cunoaște o compoziție pe bază de PLA, o compoziție formată din PLA, plastifianți, chitosan cu conținut de ulei de măceșe încapsulat, alți aditivi de prelucrare din topitura destinată ambalajelor alimentare [RO 132659 A2], dar care prezintă dezavantaje legate, pe de o parte de faptul că materialul are alte proprietăți funcționale decât cele specifice materialelor polimerice rezistente, iar pe de altă parte este dificil de realizat în condiții industriale, pentru o producție de masă, înglobarea uleiului de măceșe în chitosan. 19  
21  
23

Tot în literatura de specialitate, este regăsit documentul EP 3196227 A1, document în care este dezvoltată o compoziție de acid polilact modificat și o metodă de obținere a acestui material compozit, care este utilizat pentru imprimare 3D. Compoziția conține un segment de acid polilactic și un segment de poliuretan polioli care se repetă, și care se procesează la temperatură scăzută cu randament mare, utilizat pentru imprimare 3D. De asemenea, în documentul CN 106751607, este dezvoltată o compoziție de acid polilact modificat granulat și o metodă de obținere a acestui material compozit, 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 în o etapă de uscare apremixului timp de 4...6 ore la o temperatură de 80...100°C, omogenizarea cu restul aditivilor, apoi extrudarea pe un extruder dublu șneac, materialul obținut astfel fiind apoi răcit, uscat și granulat. 25  
27  
29  
31  
33  
35

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea că identifică componenții, modul de asociere al acestora și procedeu de lucru care conduce la realizarea unui nou material, regenerabil pe bază de PLA care are capacitatea de a absorbi energia de rupere (fig. 1) și de a rezista la solicitări mecanice mari, fără deteriorare, prin aceea că în baza soluției alese se schimbă, după un mecanism controlat, caracterul ruperii și valoarea proprietăților mecanice, din casant, fără alungire la rupere și fără rezistență la șoc (fig. 2), în ductil cu alungire la rupere și rezistență la șoc mare, valori specifice materialelor polimerice rezistente, cu prelucrabilitate a noului material în produs finit inclusiv prin imprimare 3D - metoda filamentului topit. 37  
39  
41  
43  
45

Compoziția de acid polilactic modificat, cu proprietăți funcționale îmbunătățite, destinat imprimării 3D prin metoda filamentului topit pentru aplicații performante, conform invenției, este constituită din 100 părți izomer levo al acidului polilactic cu 96...99% conținut de stereiozomer, și până la 55 părți izomer dextro al acidului polilactic cu 5...10% conținut 47  
49

# RO 134389 B1

1 de stereoizomer, 25...35 părți modificator de șoc, 1...3 părți amestec 20%  
2 octadecil-3-(3,5-di-terț-butil-4-hidroxifenil)propionat cu 80% tri (2,4-diterț butil fenil) fosfit și  
3 până la 3 părți concentrate de culoare. Modificatorul de șoc este ales dintre copolimerii metil  
4 metacrilat-butadiene-stiren sau poliesterii hiper-ramificați, polimeri dentritici, de tipul  
5 poliesterilor-polioli cu ramificații de 2,2-bis(metilol) acid propionic.

6 Procedul de obținere a compoziției conform invenției, constă din faptul că într-o  
7 primă fază, acidul polilactic se usucă până la o umiditatea remanentă de 0,01...0,02% după  
8 care, se dispersează prin compoundare-omogenizare modificatorul de șoc și aditivii  
9 menționați, în matricea topită a acidul levo polilactic, urmată de extruderea într-un extruder  
10 dublu șnec cu un raport L/D mai mare de 45, la o temperatură de 160...230°C și la o viteză  
11 de rotație a melcului de 55...250 rpm urmând ca în faza următoare granulele formate să fie  
12 uscate timp de 10 min la o temperatură de 110°C, apoi sitate după dimensiuni și după caz  
13 ambalate sau prelucrate în filament pentru imprimarea 3D.

14 Compoziția și procedul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

15 - folosește un polimer regenerabil (PLA) care prezintă, față de alte tipuri similare,  
16 numeroase aspecte favorabile: prin folosirea PLA se contribuie la fixarea unei cantități  
17 importante de CO<sub>2</sub> prin fabricarea porumbului (amidon), deoarece monomerul folosit pentru  
18 fabricarea acestui polimer se obține prin fermentația porumbului cu formare de acid lactic și  
19 ulterior lacticidă;

20 - nu mai sunt necesare suprafețe agricole pentru îngropare ca în cazul scoaterii din  
21 uz a produselor plastice fabricate din polimeri și materiale polimerice pe bază de resurse  
22 convenționale;

23 - noul material având capacitate controlată de absorbție și de stocare a energiei,  
24 acesta va avea și abilitatea de a nu se rupe la o încărcare bruscă, ceea ce înseamnă durata  
25 de viață mult îmbunătățită în condiții de bună funcționare, sub acțiunea unor forțe mari de  
26 deformare prin tracțiune și șoc;

27 - transformă PLA dintr-un material plastic casant, cu alungire la tracțiune și rezistență  
28 la șoc mică, într-un material plastic regenerabil, cu rupere ductilă, controlată, care are  
29 rezistență la rupere, alungire la rupere și rezistență la șoc mari din clasa materialelor plastice  
30 rezistente care se prelucrează bine în filament pentru imprimarea 3D, pentru aplicații  
31 durabile. Rezistența la rupere a noului material va fi mai mică decât cea caracteristică unui  
32 plastic casant (brittle), dar mai mare decât cea specifică unui plastic ductil (soft plastic). Dacă  
33 PLA nemodificat are alungire la rupere de 2-2,5%, atunci noul material are o alungire la  
34 rupere de circa 200 de ori mai mare;

35 - noile materiale au o capacitate ridicată de recuperare a formei, după acțiunea unei  
36 forțe, capacitate care este reflectată de valorile rigidității ("stiffness"). Aceste materiale trec  
37 din starea solidă în cea înalt elastic și ulterior în cea de curgere la valori de temperatura din  
38 intervalul 80-120°C. Pierderea de energie prin căldură datorită comportării plastice este  
39 dependentă de numărul defectelor de rețea, dar conform procedului propus este controlată  
40 prin gradul de dispersare a modificatorului de șoc în matricea PLA și a aderenței dintre  
41 particulele modificatorului și cele ale matricei reprezentată de PLA;

42 - dacă fluiditatea PLA, definită ca și cantitate de topitură care curge, într-un timp  
43 prestabilit, printr-un ajutorat cu geometrie controlată este mică, materialul realizabil conform  
44 compoziției și procedului propus are fluiditatea dublă, ceea ce înseamnă comportare foarte  
45 bună la imprimarea 3D datorită proprietăților de curgere, și realizarea de repere cu forme  
46 complexe, dificil de realizat prin alte tehnici;

# RO 134389 B1

- rezistența la curgere a topiturilor materialului realizabil conform invenției este cu 15-50% mai mică ceea ce înseamnă și degradabilitate la prelucrarea în filamente și ulterior la imprimare 3D mai mică. Susceptibilitatea scăzută la degradare a noului material realizabil conform invenției este un avantaj legat de calitatea produselor realizate prin imprimare 3D;

- noul material prezintă o foarte bună prelucrabilitate prin extrudere, iar filamentele au aspect lis, diametru și ovalitate în domeniul de admisibilitate ale standardelor în vigoare ceea ce înseamnă avantaje reale pentru imprimarea 3D.

Compoziția conform invenției este obținută în scopul îmbunătățirii proprietăților funcționale ale PLA pentru a le aduce la nivelul de performanță specific materialelor polimerice rezistente care se prelucrează în produs finit prin imprimare 3D, fiind constituită din 100 părți izomer levo al PLA-PLLA (polimer matrice) care este modificat fizic cu izomer dextro al PLA (PLA-PDLA), și cu modificator de șoc, cu structura chimică selectată care permite controlarea proprietăților de rupere ale polimerului matrice printr-un mecanism conform căruia, datorită bunei adeziuni cu polimerul matrice, particulele în care a fost transformat modificatorul de șoc prin procedeul selectat, se comportă ca și concentratori de eforturi cu capacitate mare de absorbție a energiei care poate produce ruperea și cu stabilizator termooxidativ de prelucrare, modificatori de șoc putând fi: poliuretani termoplastici sau/și poli (ε caprolactona) sau/și poliesteri ramificați sau/și copolimer stiren-butadiena-stiren sau/și copolimer etilena-acetat de vinil sau/și copolimer metil metacrilat-butadiene-stiren.

Procedeul prin care se obține compoziția conform invenției, în scopul îmbunătățirii proprietăților funcționale ale PLA (PLLA și, după caz, PDLA), se desfășoară în prima fază, prin uscarea PLA, care este uscat la 90...100°C până la umiditatea remanentă de 0,001...0,01% după care, în faza a doua a procedurii acesta (aceștia) sunt amestecați, în stare solidă, la temperatura camerei, timp de 10...15 min, în amestecătoare uzuale în industria materialelor plastice, cu modificatorul de șoc și stabilizatorii termooxidativi de prelucrare, iar apoi, în faza a treia a procedurii, cea de compoundare-omogenizare, modificatorul de șoc este dispersat uniform în matricea topită a acidul levo polilactic (PLLA), această fază desfășurându-se într-un extruder dublu șnec cu elemente de omogenizare în zona de compresie astfel încât să fie posibilă dispersarea modificatorului de șoc sub formă de picături mici (particule în momentul solidificării), extruder care lucrează la temperaturi din intervalul 160...230°C, la viteze de rotație a melcului de 55...500 rpm, topitura compoundului astfel format fiind în continuare granulată prin tăiere sub apă de răcire, urmând ca, în faza următoare a procedurii granulele obținute să fie sortate și ambalate corespunzător astfel încât să poată fi folosite ulterior la obținerea de filament și la imprimare 3D prin metoda filamentului topit.

Se dau, în continuare, două exemple de realizare a compoziției și procedurii conform invenției, care au legătură și cu figurile care reprezintă:

- fig.1, capacitatea de a absorbi energia de rupere reprezentată prin curba stres-deformare;

- fig. 2, evoluția proprietăților mecanice.

## Exemplul 1

Se usucă 67 kg de PLA cu conținut de izomer levo 98% timp de 6 h la 80°C, în etuve cu circulația aerului, după care, se amestecă cu 32 kg copolimer metilmetacrilat - butadiena-stiren, la temperatura mediului și 1 kg de Irganox 900, timp de 7 min, iar apoi, în etapa următoare, amestecul solid astfel obținut se compoundează într-un extruder cu doi melci care au raportul lungime (L)/diametru (D) de 50, la temperaturi de 165-190-220°C (de la alimentare pe duză), viteza de rotație de 200 rpm, iar compoundul astfel obținut este granulat prin tăiere sub apa de răcire. Granulele obținute se usucă într-un dispozitiv de uscare la temperatura

# RO 134389 B1

1 de 110°C, se sortează prin sitare după mărime, iar granulele obținute se păstrează în saci  
sigilați, urmând ca apoi să fie transformate în filament prin tehnici uzuale de extrudare, iar  
3 filamentele astfel obținute să fie folosite la imprimarea 3D. Granulele astfel obținute au  
proprietăți conform cu tabelul 1.

5

Tabelul 1

Nr. crt.	Proprietate <sup>x</sup> , UM, Metoda de caracterizare	Valori
9	1 Modul de stocare, 20-60°C, MPa	1700
	2 Rigiditate, 20-60°C, N/m	320000
11	3 Modul de pierdere, 20-60°C, MPa	60
	4 Tan delta	243
13	5 Temperatura tranziției sticloase, °C	82
	6 Rezistența la tracțiune la curgere superioară, MPa, 5 mm/min	40
15	7 Rezistența la rupere la tracțiune, 5 mm/min	35
	8 Alungirea la rupere la rupere, 5 mm/min	420
17	9 Rezistența la șoc crestă, 23°C, ciocan 2,75 kg	327
19	10 Indice de curgere în topitura, g/10 min, 190°C, 2,16 kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	5,188/16,24/18,26/52,61
	11 Vâscozitatea dinamică, Pa*s, 190°C, 2,16 kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	965/975/1517/1528
21	12 Raport de curgere, 190°C, 2,16 kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	0,830/0,852/1,407/3,400

<sup>x</sup> Măsurători pe epruvete condiționate; <sup>2x</sup> abatere standard

23

## Exemplul 2

25 Se usucă 70 de kg de PLA cu conținut de izomer levo 98% și 4 kg PLA cu conținut  
de izomer dextro de 13% timp de 1,5 h la 90°C după care, se amestecă la temperatura  
27 mediului, timp de 8 min, într-un amestecător de materiale solide utilizat în industria  
materialelor plastice 25 kg poliester biper ramificat de tip Boltorn H 40 după care, în același  
29 amestecător, se adaugă 1 kg de Irganox 900 și se continuă amestecarea în stare solidă tip  
de 5 min, iar apoi, în etapa următoare, amestecul solid astfel obținut se compundea în  
31 un extruder cu doi melci cu raportul L (lungime)/diametru melc (D) 50, la temperaturi, de la  
alimentare-pe duza de 160-180-190°C și de rotație de 220 rpm, iar topitura compoundului  
33 astfel formată este granulată prin tăiere sub apă de răcire. Granulele obținute se usucă într-  
un dispozitiv de uscare la temperatura de 110°C, se sortează prin sitare după mărime și se  
35 păstrează în saci sigilați, urmând ca apoi să fie transformați în filament prin tehnici uzuale de  
extrudare, iar filamentele astfel obținute să fie folosite la imprimarea 3D. Granulele astfel  
37 obținute au proprietăți conform cu tabelul 2.

# RO 134389 B1

Tabelul 2

Nr. crt.	Proprietate <sup>x</sup> , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Modul de stocare, 20-60°C, MPa	2500
2	Rigiditate, 20-60°C, N/m	240000
3	Modul de pierderi, 20-60°C, MPa	52000
4	Tan delta	17
5	Temperatura tranziției sticloase, °C	83
6	Rezistența la tracțiune la curgere superioară, MPa, 5 mm/min	45
7	Rezistența la rupere la tracțiune, 5 mm/min	42
8	Alungirea la rupere la rupere, 5 mm/min	480
9	Rezistența la șoc crestat, 23°C, ciocan 2,75 kg	32
10	Indice de curgere în topitură, g/10 min, 190°C, 2,16 kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	5,78/17,4/20,6/48,61
11	Vâscozitatea dinamică, Pa*s, 190°C, 2,16 kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	823/912/1426/1402
12	Raport de curgere, 190°C, 2,16 kg/3,8 kg/5 kg/10 kg	0,945/0,980/1,607/4,430

<sup>x</sup>Măsurători pe epruvete condiționate

# RO 134389 B1

## Revendicări

1

3

5

7

9

1. Compoziție de acid polilactic modificat, cu proprietăți funcționale îmbunătățite, destinat imprimării 3D prin metoda filamentului topit pentru aplicații performante, **caracterizată prin aceea că**, este constituită din 100 părți izomer levo al acidului polilactic cu 96...99% conținut de stereiozomer, și până la 55 părți izomer dextro al acidului polilactic cu 5...10% conținut de stereiozomer, 25...35 părți modificador de șoc, 1...3 părți amestec 20% octadecil-3-(3,5-di-terț-butil-4-hidroxifenil)propionat cu 80% tri (2,4-diterț butil fenil) fosfit și până la 3 părți concentrate de culoare.

11

13

2. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, modificadorul de șoc este ales dintre copolimerii metil metacrilat-butadiene-stiren sau poliesterii hiper-ramificați, polimeri dentritici, de tipul poliesterilor-polioli cu ramificații de 2,2-bis(metilol) acid propionic.

15

17

19

21

3. Procedeu de obținere a compoziției definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, în primă fază, acidul polilactic se usucă până la o umiditate remanentă de 0,01...0,02% după care, se dispersează prin compoundare-omogenizare modificadorul de șoc și aditivii menționați, în matricea topită a acidul levo polilactic, urmată de extruderea într-un extruder dublu șnec cu un raport L/D mai mare de 45, la o temperatură de 160...230°C și la o viteză de rotație a melcului de 55...250 rpm urmând ca în faza următoare granulele formate să fie uscate timp de 10 min la o temperatură de 110°C, apoi sitate după dimensiuni și după caz ambalate sau prelucrate în filament pentru imprimarea 3D.



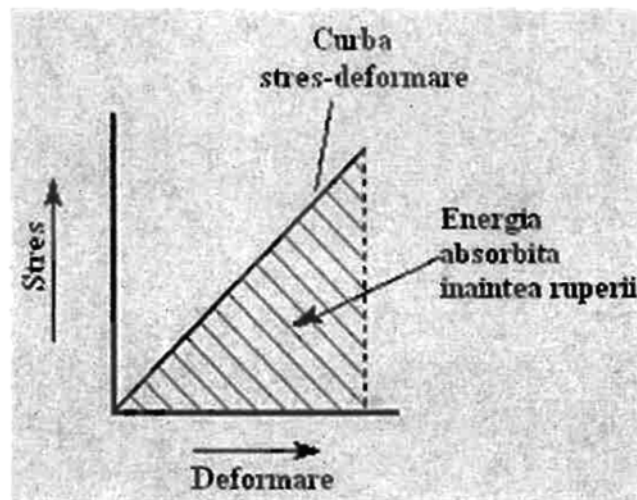


Fig. 1

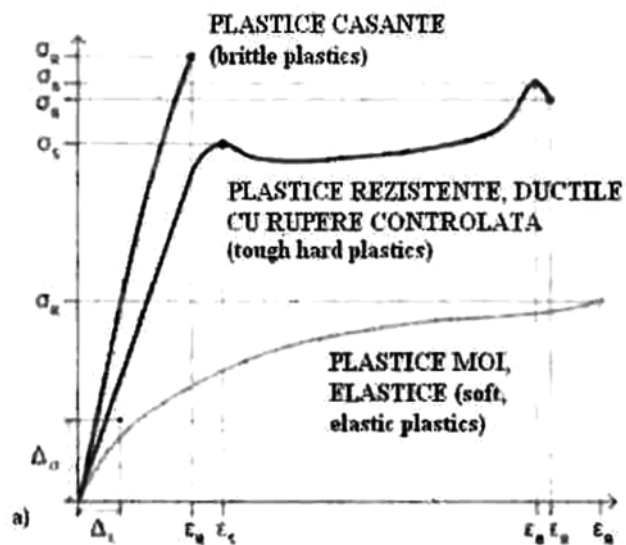


Fig. 2

