



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00851

(22) Data de depozit: 22/12/2020

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. 6/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• DIMONIE OLGA DOINA AFINA,
ALEEA BAI A DE ARIEȘ NR.2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• DRAGOMIR LAURA-NICOLETA,
CALEA FETEȘTI, NR.203,
COMUNA FĂCĂENI, IL, RO;
• TOMA ION, STR. UNGURENI, NR.69,
COMUNA JILAVA, IF, RO

(54) COMPOZIȚIE PENTRU CREȘTEREA FLEXIBILITĂȚII
ACIDULUI POLILACTIC PRIN STEREOCOMPLEXARE
ÎN VEDEREA FOLOSIRII LA IMPRIMARE 3D

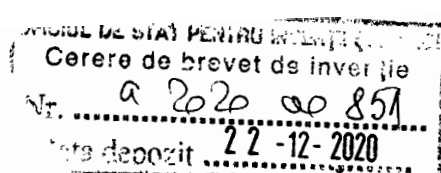
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție pentru creșterea flexibilității acidului polilactic (PLA) prin stereocomplexare în vederea folosirii la imprimarea 3D prin metoda filamentului topit în repere pentru aplicații în industria auto. Compoziția, conform invenției, este constituită din 100 părți PLA fără conținut de unități dextro, 5...10 părți PLA cu 13% conținut de unități dextro și masa moleculară 243000 g/mol, eventual,

16% conținut de unități dextro și masa moleculară de 145750 g/mol sau 25% conținut de unități dextro și masa moleculară de 241050 g/mol, 1...5 părți agent de flexibilizare de tip elastomer olefinic cu 10% dienă.

Revendicări: 5
Figuri: 2





27

**COMPOZIȚIE PENTRU CREȘTEREA FLEXIBILITĂȚII ACIDULUI POLILACTIC PRIN
STEREOCOMPLEXARE ÎN VEDEREA FOLOSIRII LA IMPRIMARE 3D**

Invenția se referă la o compoziție pentru realizare de acid polilactic cu flexibilitate îmbunătățită destinat imprimării 3D în repere pentru aplicații durabile de tipul celor folosite în industria auto.

Proiectarea de noi materiale polimerice presupune considerarea simultană atât a cerințelor aplicațiilor de interes cât și a celor specifice tehnicii de transformare în produs finit. În scopul realizării de noi materiale regenerabile, durabile, compatibile cu imprimare 3D s-a ales modificarea fizico-chimică a acidului polilactic, polimer regenerabil cu foarte bună prelucrabilitate din topitură dar fără proprietăți de durabilitate. Pentru atingerea acestui deziderat s-a selectat controlul proprietăților de durabilitate pe baza balanței rigiditate – capacitate de absorbție a energiei de rupere și a comportării termice prin cristalizare controlată cu generare de rapoarte variabile cristalin/amorf astfel încât energia absorbită de material înaintea ruperii și stabilitatea sa termică să aibă valori prestabilite, specific aplicațiilor durabile astfel încât materialele rezultate să fie compatibile cu imprimarea 3D. Polimerul regenerabil s-a compoundat cu agenți de stereocomplexare astfel încât centrii de nucleere care se formează în funcție de intensitatea atracțiilor specifice (+) / (-) caracteristice unor variante compositionale dextro-levo se realizează materiale polimerice de interes pentru aplicații durabile.

Stereocomplexarea este interacțiunea dintre polimeri cu configurații complementare (tacticități diferite-enantiomeri) și este urmată de cocristalizare prin una din următoarele variante: cristalizarea la temperatura fixă direct din topitură, cristalizarea după "înghețarea" topiturii (melt quencing), cristalizare în timpul răcirii topiturii, cristalizarea în timpul încălzirii epruvetelor "înghețate". Principala consecință a stereocomplexării este îmbunătățirea proprietăților fizice (temperatura de topire mai ridicată, rezistență termică, cristalizabilitate accentuată, proprietăți mecanice, rezistență la solvenți. Procesul de stereocomplexare poate fi controlat pe mai multe căi printre care și creșterea difuziei macromoleculare.

Pentru materiale să poată fi prelucrate prin imprimare 3D - metoda filamentului topit, este necesar ca topitura acestor materiale să aibă o viteză de curgere prin canalele extruderului de compoundare, cele ale mini extruderului de imprimare 3D și prin duzele imprimantelor 3D la viteze specifice unei productivități de interes practic, știut fiind că valoarea vitezei de forfecare dezvoltată în timpul extruderii este mică, nu mai mult de 100 s^{-1} . Această condiție nu poate fi îndeplinită decât dacă se supun procesului de modificare fizico-chimică doar polimeri cu anumite caracteristici structurale.

În scopul îmbunătățirii proprietăților funcționale ale PLA se propune o compoziție *caracterizată prin aceea că* este constituită din 100 părți izomerul levo al acidului polilactic cu 96 – 99 % conținut de stereiozomer, și /sau (2 -55) părți izomer dextro al acidului polilactic cu 5- 10 % conținut de stereiozomer și/sau (25 – 35) părți modificador de soc și/sau (1 – 3) părți fenoli împiedecați steric și/sau (0.05 – 3) părți concentrate de culoare în PLA cu masă moleculară mică, în nuanțe impuse de aplicația vizată [1]. Compoziția prezintă dezavantajul că nu este de tip stereocomplexant.

In scopul imbunatatirii proprietatilor functionale ale PLA se mai propune o compozitie pentru realizarea de acid polilactic 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) % bis stearamida 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]. Compozitia prezinta dezavantajul ca...nu este acatuita dintr-un amestec stereoizomer intruat ste formata din 100 % isomer levo al acidului polilactic.

In scopul obtinerii unor materiale polimerice pe baza de PLA mai este cunoscuta o compozitie pe baza de PLA, amidon si alti componentii pentru compatibilizare reactiva [3]. Aceasta compozitie prezinta dezavantajul ca nu este de tip stereocomplexant.

In scopul dezvoltarii de tipuri noi de PLA si materiale pe baza de PLA se mai cunoaste o compozitie si un procedeu conform carora 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[4] .

In scopul dezvoltarii de tipuri noi de PLA si materiale pe baza de PLA se mai cunoaste un procedeu de obtinere a PLA din zer, cu o concentratie de 75 g/L lactoza, in baza unui procedeu de fermentatie lactica folosind Lactobacillus imobilizat in alginat cu 5% chitosan, a unei solutii apoase de 50 % acid polylactic[5] . Aceasta copozitie prezinta dezavantajul ca presupune manipularea unor volume mari de lichid , greu de manipulat si imposibil de asigurat rentabilitatea unei productii mari de PLA in vederea utilizarii la imprimare 3D – metoda filamentului topit care apoi trebuie modificat prin tehnici din topitur pentru asigurarea proprietatilor impuse de aceasta utilizare.

In scopul obtinerii unor materiale polimerice pe baza de PLA se mai cunoaste o compozitie pe formata din PLA, plastifianti, chitosan cu continut de ulei de macese incapsulat, alti aditivi de prelucrare din topitura destinata ambalajelor alimentare [6]. Aceasta prezinta dezavantaje legate, pe de o parte de proprietatile functionale care sunt altele decat cele necesare aplicatiilor durabile, iar pe de alta parte este dificil de realizat in conditii industriale inglobarea uleiului de macese in chitosan in conditiile unei productii de mre tonaj.

In scopul obtinerii unor materiale pe baza de PLA se mai cunoaste o compozitie si un procedeu de bazat pe tehnici din topitura, material care are in sa 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 efficient [7].

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este aceea ca identifica componentii, care controleaza morfologia PLA in baza unor procese de stereocomplexare si favorizeaza flexibilizarea morfologiilor astfel create prin cresterea mobilitatii macromoleculare in scopul imbunatatirii durabilitatii

materialului polimeric rezultat, compozitia astfel obtinuta fiind prelucrabila in filamente compatibile cu imprimarea 3D si avand continut de faza cristalina, temperature de topire si rezistenta la soc imbunatatite fata de polimerul martor.

Compozitia conform inventiei inlatura dezavantajele compozitiilor cunoscute prin aceea ca in scopul cresterii rezistentei durabilitatii PLA prin controlul structurii morfologice in baza unor procese de stereocomplexare cu flexibilizare structurilor astfel obtinute pentru folosirea materialului astfel obtinut la imprimare 3D prin metoda filamentului topit, 100 parti acid polilactic fara continut de unitati dextro, este compoundat cu [1-4] agent de flexibilizare si [1 – 50] parti de PLA cu masa moleculara mare si continut mediu de secvente dextro sau [1- 40] parti PLA cu masa moleculara medie si continut mediu de unitati dextro sau [1- 45] PLA cu masa moleculara inalta si continut ridicat de unitati dextro.

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 CO₂ 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.
- Daca fluiditatea PLA, definita ca si cantitate de topitura care curge, intr-un timp prestabilit, printr-un ajutorat 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.
- Susceptibilitatea scazuta la degradare a noului material realizabil conform inventiei este un avantaj legat de calitatea produselor realizate prin imprimare 3D;
- Noul material are 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.

Materialul polimeric pe baza de PLA realizabil conform inventiei creste durabilitatea PLA 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 motive pentru care acest material poate fi utilizat pentru aplicatii durabile cum ar fi industria auto

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

Exemplul 1

Se usuca 100 de kg de PLA fara continut de secvente dextro si masa moleculara de 145000 g/mol si 5 kg PLA cu continut de secvente dextro de 13 % si masa moleculara 243000g/mol timp de 6 ore la 80°C, in etuve in care cu circulatia aerului cu o viteza de 0.04 m³ / min.kg dupa care se amesteca, la

temperatura mediului, timp de 15 min, într-un amestecator de materiale solide uzual în industria materialelor plastic cu 5 kg de elastomer olefinic cu 10 % diena iar apoi, în etapa următoare, amestecul solid astfel obținut se compundează într-un extruder cu doi melci în industria de polimeri. 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 uzual în industria polimerilor, iar granulele obținute se pastrează în saci sigilați, urmând ca, dacă în procesele ulterioare de prelucrare în produs finit prin imprimare 3D, granulele rămase să fie pastrate în ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obținute au morfologia uniformă, fiind formate din cristale mici cu distribuție dimensională îngustă (fig.1) și au proprietăți cfm cu tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
Temperatura de cristalizare, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	102,15
Interval de temperatura în care are loc cristalizarea, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	96-109
Temperatura de topire, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	177,01
Interval de temperatura în care are loc topirea, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	156-182
Rezistența la soc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	15.7;

Exemplul 2

Se usucă 100 de kg de PLA fără conținut de secvențe dextro și masă moleculară de 145000 g/mol și 10 kg PLA cu conținut de secvențe dextro de 16 % și masă moleculară 145750 g/mol timp de 6 ore la 80°C, în etuve în care cu circulația aerului cu o viteză de 0.04 m³ / min.kg după care se amestecă, la temperatura mediului, timp de 15 min, într-un amestecator de materiale solide uzual în industria materialelor plastic cu 2 kg de elastomer olefinic cu 10 % diena iar apoi, în etapa următoare, amestecul solid astfel obținut se compundează într-un extruder cu doi melci uzuale în industria de compoundare polimeri. 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 uzual în industria polimerilor, iar granulele obținute se pastrează în saci sigilați, urmând ca, dacă în procesele ulterioare de prelucrare în produs finit prin imprimare 3D, granulele rămase să fie pastrate în ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obținute au morfologia uniformă, fiind formate din cristale mici cu distribuție dimensională îngustă (fig.2) și au proprietăți cfm cu tabelul 2.

Tabelul 2

Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
Temperatura de cristalizare, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	107,99
Interval de temperatura în care are loc cristalizarea, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	99-1116
Temperatura de topire, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	177,38
Interval de temperatura în care are loc topirea, °C, DSC după înlăturarea istoriei termice	162-184
Rezistența la soc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	23.8

Exemplul 3

Se usuca 100 de kg de PLA fara continut de secvente dextro si masa moleculara de 145000 g/mol si 5 kg PLA cu continut de secvente dextro de 25 % si masa moleculara 241050 g/mol timp de 6 ore la 80°C, in etuve in care cu circulatia aerului cu 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 cu 4 kg de elastomer olefinic cu 10 % diena iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoandeaza intr-un extruder cu doi melci uzuale in industria de compoandare polimeri. 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 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 morfologia uniforma, fiind formata din cristale mici cu distributie dimensionala ingusta si au proprietati cfm cu tabelul 3.

Tabelul 3

Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
Temperatura de cristalizare, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	109,9
Interval de temperatura in care are loc cristalizarea, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	85-135
Temperatura de topire, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	176,90
Interval de temperatura in care are loc topirea, °C, DSC dupa inlaturarea istoriei termice	165-182
Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	19,3

COMPOZIȚIE PENTRU CREȘTEREA FLEXIBILITĂȚII ACIDULUI POLILACTIC PRIN STEREOCOMPLEXARE ÎN VEDEREA FOLOSIRII LA IMPRIMARE 3D

22

Revendicari

1. Compozitie pentru cresterea flexibilitatii acidului polilactic prin stereocomplexare in vederea folosirii la imprimare 3D prin metoda filamentului topit, *caracterizata prin aceea ca este constituita din 100 parti acid polilactic fara continut de unitati dextro, [1-4] agent de flexibilizare, [1 – 50] parti de PLA cu masa moleculara mare si continut mediu de secvente dextro sau [1- 40] parti PLA cu masa moleculara medie si continut mediu de unitati dextro sau [1- 45] PLA cu masa moleculara inalta si continut ridicat de unitati dextro si cu.*
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca PLA cu masa moleculara mare si continut mediu de secvente dextro are masa moleculara medie gravimetrica de 243000 g/mol si continut de secvente dextro de 13 %
3. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca PLA cu masa moleculara medie si continut mediu de unitati dextro are masa moleculara medie gravimetrica de 145750 g/mol si continut de secvente dextro de 16 %
4. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca PLA cu masa moleculara inalta si continut ridicat de unitati dextro are masa moleculara medie gravimetrica de 241050 g/mol si continutul de secvente dextro de 25 %.
5. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca agentul de flexibilizare este un elastomer poliolefinic de tipul etilena-diena- monomer.

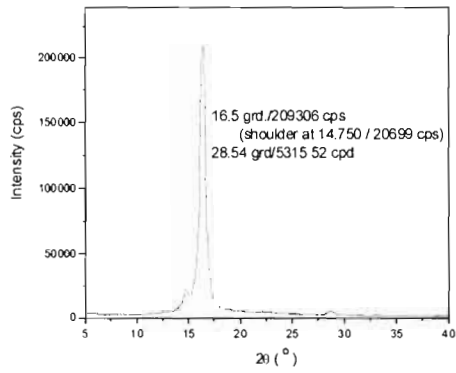


Fig.1 Morfologia materialului polymeric pe baza de PLA realizabila conform exemplului 1 de realizare a inventiei

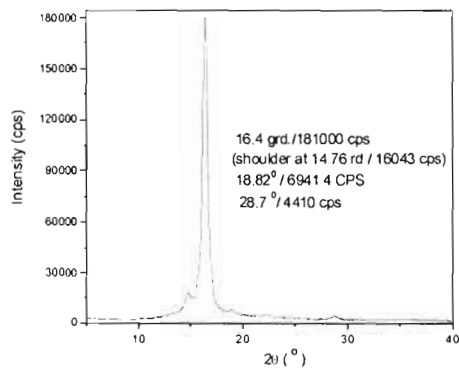


Fig.2 Morfologia materialului polymeric pe baza de PLA realizabila conform exemplului 2 de realizare a inventiei