



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00077**

(22) Data de depozit: **25/02/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2022 BOPI nr. **8/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **COROBEA MIHAI COSMIN,
BD. ION MIHALACHE NR. 47, BL. 16A,
SC. A, ET. 4, AP. 9, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VULUGA ZINA,
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D 34,
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ZĂVOIANU RODICA, BD.BUCUREȘTI
NOI NR.93-97, BL.B 3, SC.B, ET.2, AP.54,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PAVEL DUMITRU OCTAVIAN,
STR.CORNETULUI, NR.6, BL.20, SC.1,
ET.1, AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **TEODORESCU GEORGE MIHAIL,
STR.EMIL GÂRLEANU, NR.4, BL.V53D,
SC.A, ET.5, AP.61, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **AFILIPOAEI ANDREEA, STR.CIUCEA,
NR.8, BL.L18, SC.1, ET.5, AP.27,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STAMATE ALEXANDRA ELISABETA,
STR.GRĂDINARILOR, NR.13,
COMUNA BORDUȘANI, IL, RO;**
• **CRUCEANU ANCA, BD. TINERETULUI
NR.55, BL.66, SC.B, ET.3, AP.50,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE PE BAZĂ
DE POLIAMIDĂ "BIOBASED", CU REZISTENȚĂ LA FOC
ÎMBUNĂȚĂȚITĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de material și la un procedeu de obținere a acesteia constituită din poliamidă de tip biobased (poliamidă obținută integral din surse regenerabile) (bio-PA), antioxidant și un ignifugant fără derivați halogenați. Compoziția, conform invenției, prezintă rezistență la foc îmbunătățită (față de bio-PA) și este constituită în procente masice din 84...96% bio-PA, 3,92...15,9% un compus ignifugant de tip hidroxid dublu lamelar de magneziu și aluminiu cu anioni molibdat legați în regiunea interstrat (LDHMo) și 0,08...0,25% un agent antioxidant de tip Irganox 1076. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea într-un amestecător rotativ, la temperatura camerei, a bio-PA cu agentul antioxidant, timp de 10...15 min,

adăugarea agentului de ignifugare LDHMo, și continuarea amestecării încă 10...15 min, omogenizarea în topitură a amestecului rezultat într-un extruder dublu-șneac, la o turație de 150...160 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 210...220°C, granulara firelor extruse și prelucrarea prin injecție a granulelor, rezultând un material caracterizat prin clasa V-o de ignifugare, o valoare a indicelui limită de oxigen (LOI) de peste 31%, o rezistență la șoc îmbunătățită cu peste 16% și o menținere a cel puțin 60% din elasticitatea inițială a bio-PA.

Revendicări: 4

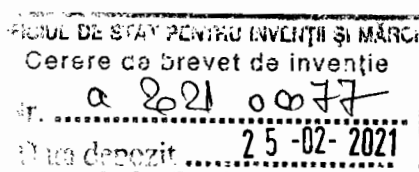
Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE, PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ
„BIOBASED”, CU REZISTENȚĂ LA FOC ÎMBUNĂTĂȚITĂ**

Invenția se referă la compoziția unui material pe bază de poliamidă „biobased” (poliamidă obținută integral din surse bioregenerabile) (bio-PA), și diferiți hidroxizi dublu stratificați cu ioni molibdat (MoO_4)²⁻ care substituie parțial sau total anionii carbonat din regiunea interstrat, (LDHMo), respectiv la un procedeu de obținere a acesteia, pentru îmbunătățirea rezistenței la foc a bio-PA, simultan cu îmbunătățirea rezistenței mecanice, proprietăți solicitate de diferitele aplicații în industria auto, la producerea de repere injectate sau alte aplicații ce presupun extrudarea, respectiv injecția de bio-PA.

Poliamidele, în general, se evidențiază printre polimerii cei mai utilizați la obținerea de materiale polimerice pentru fabricarea de piese auto. Componentele pe bază de poliamidă au permis înlocuirea unui număr mare de repere din metal pentru automobile, pentru alte aplicații în industria de transporturi și nu numai. Această tranziție aduce avantaje pentru tehnologia construcțiilor de mașini, dar și pentru aplicațiile finale prin reducerea substanțială a greutateii, prin îmbunătățirea flexibilității, prelucrabilității pentru repere complexe și/sau complicate. Alte avantaje au grăbit și mai mult tranziția prin simplitatea înlocuirii și mentenanței, siguranța în caz de impact legată de piesele contondente, reducerea masei de impact, preluarea energiilor de impact în cazul accidentelor. Aceste direcții, devin astăzi cerințe primare, pentru reducerea amprentei de CO_2 , prin reducerea consumului de carburant, respectiv a greutății autovehiculelor (în special în cazul celor neconvenționale respectiv electrice sau hibride) pentru îmbunătățirea autonomiei și a performanțelor în caz de accident. Renunțarea la metal ca primă opțiune pentru reperele auto și de transport, a adus pe lângă costuri mai mici, bineînțeles și o serie de dezavantaje, unele extrem de importante. Printre acestea, comportamentul deficitar la foc, în raport cu piesele metalice, constituie o problemă majoră. Mai mult, introducerea ignifuganților a adus o serie de beneficii pentru matricea polimerică, însă pe de altă parte a introdus, probleme legate de mediu (ignifuganții pe bază de derivați halogenați în special), iar pe de altă parte introducerea de ignifuganți în general, induce o scădere a proprietăților mecanice, în special a rezistenței la șoc pentru materialele polimerice. Acest fenomen întâlnit frecvent în industria de mase plastice este o provocare, dată în general de conținutul ridicat de ignifugant (de multe ori peste 30 % gravimetric) raportat la masa polimerică, dar și de natura ignifugantului de multe ori incompatibilă cu cea a



polimerului. În acest context, scăderea proprietăților mecanice este foarte des întâlnită și reprezintă o barieră pentru dezvoltarea noilor clase de ignifuganți.

Poliamidele cele mai utilizate în industria auto sau pentru reperatele din industria transporturilor sunt poliamida 6 sau poliamida 66, pentru care se folosesc în general ignifuganți pe bază de derivați halogenați sau derivați pe bază de fosfor. Derivații pe bază de compuși halogenați sunt considerați dăunători mediului, în timp ce derivații pe bază de fosfor sunt costisitori, reduc proprietățile mecanice și sunt implicați într-o mare măsură în fenomenele de eutrofizare. În același timp, pentru reducerea impactului asupra mediului, a emisiilor globale de CO₂, respectiv inversarea balanței în sensul promovării proceselor consumatoare de CO₂, în domeniul dezvoltării poliamidelor se înregistrează o tendință din ce în ce mai accentuată (la fel ca în cazul altor polimeri) de utilizare a resurselor bioregenerabile de sinteză. Din ce în ce mai mulți polimeri sunt obținuți utilizând în proporții variabile sau chiar până la 100% biomasă. În cazul invenției se prezintă soluții pentru o astfel de poliamidă, bio-PA, de tip poliamidă 1010, 100% obținută din biomasă și cu perspective în utilizarea pentru aplicații în domeniul reperelor auto, în industria de transporturi sau alte aplicații ce necesită ignifugarea acesteia fără a compromite proprietățile mecanice.

Se propune utilizarea ca agent de ignifugare a unui compus de tip hidroxid dublu lamelar (LDH) având diverse concentrații de ioni de molibdat fixați ca anioni de compensație în regiunea interstrat, acesta prezentând avantajul că nu conține halogeni, azot, sulf sau fosfor, care să aibă efecte nocive asupra mediului. Compușii de tip hidroxizi dubli lamelari pot fi descriși de formula chimică generală $M^{II}_x M^{III}_y (OH)_{2(x+y)} A_{y/z}^{z-} \cdot wH_2O$, în care M^{II} poate fi un cation bivalent (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), M^{III} poate fi un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), A^{z-} este un anion de compensație care poate fi anorganic (OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-}) sau organic (ionii carboxilat, dodecilsulfonat, etc.) cu sarcina z și fracția molară y/z sau o combinație de diferiți anioni având aceeași sarcină sau sarcini diferite, x poate avea diferite valori cuprinse între 1,6-8, y poate avea valori cuprinse între 0 și 8, w poate avea valori între 0,5 și 4. Reprezentantul natural cel mai cunoscut al acestei clase de compuși este hidrotalcitul, un hidroxicarbonat dublu de magneziu și aluminiu ce corespunde formulei chimice $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$, care are proprietăți bazice și de schimbător de anioni. Datorită proprietăților fizico-chimice deosebite, acest compus are o gamă largă de utilizări printre care este inclusă și cea de agent de ignifugare a polimerilor. Prin înlocuirea parțială sau totală a anionului carbonat din structura hidrotalcitului cu anioni molibdat pot fi aduse îmbunătățiri în ceea ce privește duritatea compusului și creșterea stabilității sale

termice. (F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, „Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application” Catalysis Today 11 (1991) 173–301).

În brevetul **CN109824974A** este descris un ignifugant fără halogen ca material compozit pe bază de LDH și Mo pentru polipropilenă. Compoziția cuprinde un sistem complex de aditivi suplimentari pentru îmbunătățirea sau menținerea celorlalte proprietăți, în special cele mecanice și de curgere pentru a asigura prelucrabilitatea materialului. Concentrația de ignifugant este mare, similară cu ignifuganții clasici, între 15 și 30 % gravimetric oxid de molibden, iar alt dezavantaj este reprezentat de concentrația mare de aditivi. Raportul gravimetric destul de mare de molibden relativ la ceilalți cationi din aditivul compozit, prezintă potențiale riscuri legate de stabilitatea ionică cu implicații ce trebuie luate în calcul în raport cu mediul înconjurător. Un alt dezavantaj este procentul maxim de polipropilenă la care se poate aplica compoziția (80% gravimetric), restul fiind reprezentat de alți aditivi. Se menționează la modul general în introducere despre beneficiile hidrotalcitului asupra proprietăților mecanice ale polimerilor, însă nu sunt cuantificate.

Brevetul **CN109337366A** descrie o metodă de ignifugare a fibrelor pentru îmbrăcăminte pe bază de fibre de poliamidă. Ignifugarea este de asemenea bazată pe o compoziție cu număr mare de componenți ce implică 20-30 părți fibre de poliimidă, 10-15 părți fibre de bambus, 10-15 părți fibre Modal, urmată de o serie de umpluturi cu rol în ignifugare (16-25% părți montmorilonit, 10-15 părți fibre de melamină, 5-10% părți difosfinat de aluminiu) și 5-10 părți derivat de molibden pe bază de hidrotalcit. Se mai menționează și chitosanul în compoziție între 5 și 10 părți. Nu se prezintă date legate de influența asupra proprietăților mecanice ale materialului.

În compoziții descrise similar privind complexitatea tehnologică și numărul mare de componenți (incluzând derivați pe bază de stibiu, staniu, organofosforici, etc.) se mai regăsesc brevetele **CN107652684A**, respectiv **CN107629462A**, ambele pentru izolarea cablurilor cu polimeri de tip organosiliconici, **JPS59202243**, pentru ignifugarea poliolefinelor (exemplificat pe polietilenă și polipropilenă), **CN107987316A** și **JP2007262167A**, pentru ignifugarea policlorurii de vinil.

În cazul poliamidelor se regăsesc câteva exemple ce conțin fie un derivat de molibden și/sau hidrotalcit însă în combinație cu alți ignifuganți. Dezavantajul acestor invenții este în special prezența derivaților halogenați cu potențial negativ asupra mediului. **KR100901043B1** descrie în acest sens ignifugarea unor clase de poliamide aromatice cu ignifugant bromurat.

CN101250323B descrie ignifugarea unei poliamide 6 cu derivat bromurat în compoziția careia se include și hidrotalcit (fără derivat de molibden), trioxid de stibiu și fibre de sticlă.

CN105153564A, descrie o compoziție de ignifugant pe bază de oxid de molibden sintetizat din molibdat de amoniu în prezență de grafenă, dar aplicația este limitată pentru ignifugarea polistirenului.

Există câteva referințe care evidențiază posibilitatea utilizării ca atare a LDH pentru unele poliamide cum ar fi **JP2010222570A**, însă în aceste cazuri se utilizează simultan și derivați ignifuganți clasici pe bază de derivați fosforici sau halogenați **JP2677236B2**, despre ale căror limitări am discutat mai sus. Alte referințe cum ar fi **CN103554484A**, includ de asemenea derivați de LDH, dar în tehnologii mult mai complicate și cu un număr mai mare de componenți și intermediari ce presupun utilizarea ignifugantului în timpul polimerizării monomerului.

Dincolo de limitările de mai sus există câteva exemple cum este **KR100901043B1**, brevet ce presupune o cantitate de matrice polimerică redusă (maxim 80% procente de masă), datorită concentrației mari de aditivi pentru ignifugare.

Există unele soluții și pentru materialele cu matrice de poliamidă și aditivi ignifuganți pe bază de oxid de molibden ca atare cum ar fi **EP0161432A2** sau **US4719066A**. Dar în aceste cazuri există posibilitatea ca lipsa de coordinație să permită eliberarea în mediu fapt ce ar conduce la riscuri în timpul obținerii industriale, a utilizării sau după durata de exploatare/de viață a materialului. De asemenea procedeul necesită obținerea în prealabil a unui masterbatch pe bază de ignifugant în vederea obținerii unei bune compatibilități între faze și nu se menționează măsura în care sunt influențate proprietățile mecanice.

Unul dintre puținele exemple **CN106750905A**, unde este utilizat LDH, oxid de molibden și grafenă, presupune ignifugarea unui aliaj de poliamidă și polipropilenă (40-50 de părți polipropilenă și 30-40 părți poliamidă). Totuși compoziția conține de asemenea oxid liber, atapulgit, carbonat de calciu, hidrotalcit, agent de cuplare silanic, agent de compatibilizare a aliajului pe bază de elastomer poliolefinic grefat cu anhidridă maleică.

Dintre metodele de prelucrare ale polimerilor, în cadrul brevetelor din domeniu se evidențiază clar avantajele prelucrării în topitură, de preferat extrudarea cu sau fără injecție ulterioară, în funcție de aplicația finală a materialului polimeric. În cazul matricilor de poliamidă acestea presupun poliamide sintetice și în special tip poliamida 6 sau 66. Avantajul major al prelucrării în topitură se evidențiază prin lipsa solvenților, posibilitatea reciclării deșeurilor tehnologice, respectiv a utilizării materialelor prin reciclare, la sfârșitul ciclului de viață.

Aplicațiile poliamidelor „biobased” bio-PA sunt într-un stadiu incipient ce necesită soluții actuale inclusiv în domeniul ignifugării, cu impact cât mai redus asupra proprietăților mecanice, sau chiar cu proprietăți mecanice îmbunătățite atunci când este posibil.

Această etapă permite dezvoltarea de structuri ușoare viabile pentru piesele și componentele din industria automobilelor și de transporturi în general.

Utilizarea ignifuganților în materiale polimerice, în general, conduce la reducere proprietăților mecanice, în special a rezistenței la șoc.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția constau în realizarea unui material cu rezistență la foc îmbunătățită, conținut redus de aditivi, conținut ridicat de poliamidă, ce poate fi inclusiv pe bază de poliamidă 1010 obținută din surse bioregenrabile bio-PA, un antioxidant și un agent de ignifugare, fără derivați halogenați sau compuși fosforici sau organofosforici, pe bază de LDH cu ioni molibdat fixați în regiunea interstrat (LDHMo). Agentul de ignifugare LDHMo este utilizat între 3,92...15,9 % gravimetric, în matricea polimerică, optim 10% gravimetric. Invenția rezolvă pe lângă ignifugarea poliamidei cu derivați fără halogen sau derivați fosforici și problema păstrării constante sau a îmbunătățirii proprietăților mecanice în cazul utilizării ignifuganților. Utilizarea ignifuganților se realizează fără deteriorarea proprietăților mecanice în ansamblu, ci chiar prin mici îmbunătățiri ale rezistenței la șoc cu 8-17 %, ale rezistenței la tracțiune cu 2-5 %, dar și prin importante îmbunătățiri ale modulului de elasticitate la tracțiune cu 10-33 %, precum și menținerea a cel puțin 60% din elasticitatea inițială a polimerului (simultan cu ignifugarea) în comparație cu poliamida neaditivată de la care se pleacă.

Procedeele de obținere a materialului presupune metode specifice de prelucrare în topitură a polimerilor fără solvenți: prin extrudare și injecție. Procedeele de obținere este simplu și adaptat la necesitățile industriei de materiale plastice specifice domeniului de aplicare pentru repere și piese din industria auto și de transport.

Agentul de ignifugare se obține prin metoda clasică de co-precipitare la pH 10 folosind soluții apoase ale elementelor componente, maturarea precipitatului se face la temperatură mai mică de 100 °C și nu este necesar să se lucreze în atmosferă inertă. Aditivul obținut se usucă la 105 °C și se macină într-o moară cu bile pentru a obține granulația dorită.

Agentul de ignifugare se utilizează ca atare, fără a se parcurge etape chimice sau fizice suplimentare, pentru modificarea suprafeței prin funcționalizare sau derivatizare (de exemplu modificarea cu compuși organici pentru îmbunătățirea compatibilității cu matricea).

Compoziția pentru realizarea materialului ignifugat constă într-o matrice polimerică pe bază de bio-PA, agent antioxidant de tip Irganox 1076 și un ignifugant de tip LDHMo, conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituită din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice raportate la total amestec: a) 84...96 % bio-PA cu viscozitate medie, 100 % din surse naturale regenerabile, b) 0,08...0,25 % agent antioxidant Irganox 1076, c) 3,92...15,9 % agent de ignifugare de tip LDHMo în care procentul gravimetric de anioni molibdat legați în regiunea interstrat a LDHMo poate varia între 5...23 % din masa acestuia, iar raportul atomic Mg/Al este 3/1.

Procedee pentru obținerea compoziției și utilizarea ei pentru îmbunătățirea rezistenței la foc a poliamidei constă în aceea că, în prealabil se usucă granulele de bio-PA, timp de 6 ore la 80 °C, apoi bio-PA cu agentul antioxidant Irganox 1076 se amestecă la temperatura camerei, utilizând un amestecător rotativ timp de 10...15 min., după care se adaugă agentul de ignifugare de tip LDHMo și se continuă amestecare timp de 10...15 min.. Agentul de tip LDHMo, a fost obținut în prealabil prin coprecipitare la pH 10 dintr-o soluție apoasă A ce conține azotat de magneziu și azotat de aluminiu în raport molar de 3/1 în care concentrația de magneziu și aluminiu este 1,57 M și un volum egal dintr-o soluție apoasă B ce conține hidroxid de sodiu și molibdat de sodiu în care concentrația de ioni de sodiu este cuprinsă între 3,5 și 4,5 M, iar concentrația de anioni molibdat este cuprinsă între 0,2 și 1 M, urmată de maturarea hidrogelului obținut timp de 18 ore la 70 °C, separarea solidului prin filtrare la vid și spălarea acestuia până când conductivitatea apelor de spălare scade sub 100 μS/cm, uscarea solidului timp de 24 de ore la 105 °C, măcinarea acestuia în moara cu bile până la obținerea unei granulații de 300 -500 mesh și uscarea suplimentară a solidului măcinat timp de încă 2 ore la 80 °C, sub vid. Amestecul bio-PA, Irganox 1076 și LDHMo rezultat se omogenizează apoi în topitură într-un extruder dublu șneac, echisens, la o turație a melcilor principali de 150-160 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 210...220 °C, rezultând fire extruse. Firele astfel obținute sunt preluate de o bandă transportoare, sunt răcite cu aer și apoi sunt granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele se usucă timp de 2 ore la o temperatură de 80 °C, sub vid, după care se prelucrează prin injecție, la o temperatura de injecție între 220...230 °C și temperatura matriței de 70-90 °C.

Aplicarea invenției conduce la următoarele avantaje:

- obținerea de materiale ignifugate pe bază de poliamidă, fără a deteriora proprietățile mecanice și în special rezistența la șoc;

- obținerea de materiale ignifugate cu concentrații ridicate de poliamidă și reduse de ignifugant, suplimentar cu reducerea etapelor tehnologice și a prețului de cost;
- lucrul în condiții de siguranță, fără solvenți și cu riscuri de mediu reduse;
- utilizarea unor agenți de ignifugare ce nu implică derivați halogenați;
- utilizarea mijloacelor de producție specifice industriei pentru piese și repere auto sau din transporturi;
- procedeul conform invenției este simplu, se aplică ușor pe utilaje din domeniul de compoundare mase plastice și poate fi adaptat și pentru alte aplicații;
- compoziția permite simultan cu ignifugarea îmbunătățirea modului de elasticitate cu peste 39 % și păstrarea rezistenței la tracțiune;
- invenția permite îmbunătățirea comportamentului la foc pentru poliamidă și se manifestă prin suprimarea arderii cu picurare, prin creșterea valorii indicelui limită de oxigen (LOI) cu peste 20 % și creșterea nivelului de clasificare conform standardului de ignifugare UL94 de la clasa V-2 la V-0.

Matricea polimerică, bio-PA, este o poliamidă semicristalină, 100 % din resurse naturale, regenerabile, cu indice de viscozitate $180 \text{ cm}^3/\text{g}$ și cu densitate la $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $1,08 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Proprietățile mecanice ale materialelor s-au determinat conform ISO 527, la $23 \text{ }^\circ\text{C}$ și 50 % umiditate relativă, cu 50 mm/min pentru rezistența la tracțiune și 1 mm/min pentru modulul de elasticitate, utilizându-se câte 10 epruvete pentru fiecare test, din fiecare probă. Rezistența la șoc Izod, crestă s-a determinat conform ISO 180, utilizându-se câte 10 epruvete pentru fiecare probă. Testele pentru încadrarea în UL-94 s-au realizat conform ASTM D3801, iar pentru LOI, conform ISO 4589-2.

Invenția se descrie mai în detaliu prin următoarele 4 exemple de realizare:

Exemplul 1

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat, la temperatura camerei, timp de 15 minute, 450 g bio-PA, uscată în prealabil 6 ore la $80 \text{ }^\circ\text{C}$, cu 0,45 g Irganox 1076, după omogenizare s-au adăugat 50 g LDHMo ce conține 5 % gravimetric anioni molibdat, obținut în prealabil prin coprecipitarea la pH 10 dintr-o soluție apoasă A ce conține azotat de magneziu și azotat de aluminiu în raport molar de 3/1 în care concentrația molară de magneziu și aluminiu este 1,57 M și o soluție apoasă B ce conține hidroxid de sodiu și molibdat de sodiu în care concentrația molară de sodiu este 3,86 M iar concentrația de anioni molibdat este 0,21 M, urmată de maturarea hidrogelului obținut timp de 18 ore la $70 \text{ }^\circ\text{C}$, separarea solidului prin filtrare la vid și spălarea acestuia până când conductivitatea apelor de

spălare scade sub 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, uscarea solidului timp de 24 de ore la 105 °C, măcinarea acestuia în moara cu bile până la obținerea unei granulații de 300-500 mesh și uscarea suplimentară a solidului măcinat timp de încă 2 ore la 80 °C sub vid. Componentii bio-PA, Irganox 1076 și LDHMo s-au amestecat 15 minute într-un amestecător rotativ, după care amestecul rezultat s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnecc, echisens, la o turație a melcilor principali de 160 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 215 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi au fost granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de material au fost uscate 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 220 °C și temperatura matriței de 80 °C. Materialul final se caracterizează prin clasa V-0 de ignifugare, o valoare a LOI de 31,1 %, nu picură la ardere, rezistență la șoc îmbunătățită cu 8 % față de bio-PA, un modul de elasticitate mai mare cu 11 % față de bio-PA, o rezistență la tracțiune similară bio-PA și o diminuare a alungirii la rupere cu 22 %, față de bio-PA.

Exemplul 2

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat, la temperatura camerei, timp de 15 minute, 450 g bio-PA, uscată în prealabil 6 ore la 80 °C, cu 0,45 g Irganox 1076, după omogenizare s-au adăugat 50 g LDHMo ce conține 23 % gravimetric anioni molibdat obținut în prealabil la fel ca în exemplul 1, cu diferența că în soluția B concentrația de ioni de Na a fost 4,26 M, iar concentrația de anioni molibdat a fost 0,95 M și s-a continuat amestecarea încă 15 minute. Amestecul bio-PA, Irganox, LDHMo, rezultat s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnecc, echisens, la o turație a melcilor principali de 160 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi au fost granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de material au fost uscate 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 230 °C și temperatura matriței de 80 °C. Materialul final se caracterizează prin clasa V-0 de ignifugare, o valoare a LOI de 27,7 %, nu picură la ardere, rezistență la șoc îmbunătățită cu 16 % față de bio-PA, un modul de elasticitate mai mare cu 32 % față de bio-PA, o rezistență la tracțiune similară bio-PA și o diminuare a alungirii la rupere cu aprox. 27 %, față de bio-PA.

Exemplul 3

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat, la temperatura camerei, timp de 10 minute, 450 g bio-PA, uscată în prealabil 6 ore la 80 °C, cu 0,45 g Irganox 1076, după

omogenizare s-au adaugat 50 g LDHMo ce conține 10 % gravimetric anioni molibdat obținut în prealabil la fel ca în exemplul 1, cu diferența că în Soluția B concentrația de ioni de Na a fost 4 M, iar concentrația de anioni molibdat a fost 0,42 M și s-a continuat amestecarea încă 15 minute. Amestecul bio-PA, Irganox, LDHMo, rezultat s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnecc, echisens, la o turație a melcilor principali de 150 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi au fost granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de material au fost uscate 2 ore la 80 °C, sub vid, după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 230 °C și temperatura matriței de 80 °C. Materialul final se caracterizează prin clasa V-0 de ignifugare, o valoare a LOI de 28,3 %, nu picură la ardere, rezistență la șoc îmbunătățită cu aprox. 9 % față de bio-PA, un modul de elasticitate mai mare cu 28 % față de bio-PA, o rezistență la tracțiune mai mare cu 4 % față de bio-PA și o diminuare a alungirii la rupere cu 33 %, față de bio-PA.

Exemplul 4

Procedeele de obținere a compoziției a fost similar cu cel descris în Exemplul 1 cu deosebirea că LDHMo conține 17,8 % gravimetric anioni molibdat. Materialul final se caracterizează prin clasa V-0 de ignifugare, o valoare a LOI de 28,1 %, nu picură la ardere, rezistență la șoc îmbunătățită cu 15 % față de bio-PA, un modul de elasticitate mai mare cu 13,5 % față de bio-PA, o rezistență la tracțiune mai mare cu 3,5 % față de bio-PA și o diminuare a alungirii la rupere cu 34,5 %, față de bio-PA.

COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE, PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ „BIOBASED”, CU REZISTENȚĂ LA FOC ÎMBUNĂTĂȚITĂ

REVEDICARI

1. Compoziție pe bază de poliamidă „biobased” cu rezistență la foc îmbunătățită, **caracterizată prin aceea că** este constituită din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice raportate la total amestec: 84...96 % bio-PA cu viscozitate medie, 100 % din surse naturale regenerabile, 0,08...0,25 % agent antioxidant Irganox 1076, 3,92...15,9 % agent de ignifugare de tip LDHMo în care raportul atomic Mg/Al este 3/1.
2. Compoziție pe bază de poliamidă „biobased” cu rezistență la foc îmbunătățită, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, agentul de ignifugare de tip LDHMo în care raportul atomic Mg/Al este 3/1, poate avea concentrație variabilă de anioni molibdat legați în regiunea interstrat a LDHMo între 5 și 23 % gravimetric, raportat la masa LDHMo.
3. Compoziție pe bază de bio-PA conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** prezintă față de poliamida de la care pleacă, o rezistență la foc clasa V-0, valoarea LOI de peste 31 %, rezistență mecanică la tracțiune nediminuată, rezistență la șoc îmbunătățită cu peste 16 %, un modul de elasticitate mai mare cu peste 32 %, și o menținere a cel puțin 60% din elasticitatea inițială a bio-PA
4. Procedeu pentru obținerea compoziției pe bază de poliamidă „biobased” cu rezistență la foc îmbunătățită, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în prealabil se usucă granulele de bio-PA, timp de 6 ore la 80 °C, se amestecă la temperatura camerei, bio-PA cu agentul antioxidant Irganox 1076, utilizând un amestecător rotativ timp de 10...15 min., după care se adaugă agentul de ignifugare de tip LDHMo în care procentul gravimetric de anioni molibdat legați în regiunea interstrat a LDHMo poate varia între 5...23 % din masa acestuia, iar raportul atomic Mg/Al este 3/1 și se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 150-160 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 210-220 °C, rezultând firele extruse care sunt preluate de o bandă transportoare, sunt răcite cu aer și apoi sunt granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul, granule astfel rezultate, se usucă apoi, timp de 2 ore la o temperatură de 80 °C, sub vid, după care se prelucrează prin injecție, la temperatura de injecție de 220-230 °C și temperatura matriței de 70-90 °C.