



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00501**

(22) Data de depozit: **09.06.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2012** BOPI nr. **4/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.11.2010 BOPI nr. **11/2010**

(73) Titular:
• **EUROCONSTRUCT TRADING 98 S.R.L.**,
STR.NICOLAE CARAMFIL NR.48,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **POPESCU SILVESTRU CĂTĂLIN**,
DRUMUL FURCII NR.93A, AP.33,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• **TITIRICI MIRCEA ALEXANDRU**,
BD.BASARABIA NR.42, BL.32, AP.99,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **VĂLEANU SILVIU**,
STR.STAN BOGDAN ȘERBAN NR.12,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
FR 2819818 A1; US 6271305 B1;
US 3645945

(54) **COMPOZIȚIE BITUMINOASĂ BICOMPONENTĂ ȘI
PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTEIA**



RO 125850 B1

1 Invenția se referă la o compoziție bituminoasă bicomponentă, pe bază de bitum,
2 polibutadienă hidroxilată, polioli hidroxilați și izocianați, pentru etanșeizarea rosturilor și
3 suprafețelor orizontale realizate din beton sau mixturi asfaltice, a acoperișurilor clădirilor,
4 aplicabilă la rece, și la un procedeu de obținere a acesteia.

5 Din brevetul **RO 112627**, se cunosc un aditiv și un procedeu pentru prepararea
6 bitumului rutier cu conținut de elastomer și de sulf. Procedeu constă în realizarea la rece a
7 unui preamestec de bitum cu elastomer, după care se prepară amestecul de bitum cu
8 polimerul termoplast sub agitare continuă, în acesta adăugându-se preamestecul bitum-
9 elastomer și, în final, sulful. Aditivul este format dintr-un elastomer ales dintre poliizopren,
10 polibutadienă, policloropren, EPDM, butadienă-alfa-metil-stiren, un termoplast ales dintre
11 polietilenă, polipropilenă, polistiren, ABS și sulf, raportul dintre acești trei componenți în masa
12 de bitum fiind de 1 : 0 : 0,01...10 : 6 : 0,12, de preferință 2 : 2 : 0,04...6 : 5 : 0,1.

13 Din brevetul **RO 104431**, se cunoaște un procedeu de tratament al drumurilor cu
14 îmbrăcămînți bituminoase fisurate și pentru protejarea drumurilor aflate în exploatare, care
15 constă din realizarea dintr-un material geotextil, legat de stratul de suport (macadam, bitum)
16 printr-o peliculă subțire de bitum, prin stropire cu emulsie bituminoasă cationică. Peste
17 materialul geotextil, se aștern agregate naturale, sort 8-16 sau 7-16, se stropesc cu emulsie
18 bituminoasă cationică, se presară agregate naturale, sort 3-8 sau 3-7, se compactează și se
19 redă circulației.

20 Literatura de brevete menționează compoziții bituminoase modificate cu izocianați
21 cu rol de etanșare, aplicabile în domeniul construcțiilor. Astfel, cererea de brevet
22 **FR 2819818 A1** se referă la o compoziție bituminoasă modificată cu un polimer rezultat prin
23 reacția a cel puțin unui poliizocianat alifatic, cicloalifatic, aromatic sau a unui amestec de
24 izocianați cu un polidien-poliol care poate fi o polibutadienă cu grupări hidroxil terminale și
25 cel puțin un copolimer de etilenă care conține funcțiuni hidroxil, bitumul având un indice de
26 penetrare cuprins între 30 și 220, de preferat, 80 și 100, compoziția fiind utilizată pentru
27 fabricarea membranelor, îmbrăcămînților sau masticurilor de etanșeitate aplicate în domeniul
28 construcțiilor și trecerilor publice etc. De asemenea, brevetul **US 6271305 B1** descrie o
29 compoziție pe bază de bitum pentru acoperiri și etanșări pe bază de bitum, incluzând asfalt
30 oxidat modificat, un polioli care poate fi selectat din grupul constând din polipropilen glicol,
31 polieter polioli, poliester polioli, polibutadienă cu grupe hidroxil terminale, ulei vegetal etc., un
32 izocianat alifatic sau aromatic și un agent de reticulare și un procedeu de obținere a acesteia
33 care constă în aducerea amestecului de cauciuc la temperatura de topire a asfaltului,
34 adăugarea agentului de reticulare drept compatibilizant între polioli și asfalt, adăugarea unui
35 catalizator la polioli pentru accelerarea cineticii de formare a poliuretanului și amestecarea
36 izocianatului cu asfaltul cauciucat încălzit și polioliul înainte de aplicarea compoziției pe
37 substrat. Și brevetul **US 3645945** descrie o compoziție de asfalt obținută prin încorporarea
38 în asfaltul nemodificat, înainte de aplicarea compoziției, a unei componente poliolice cu
39 greutate moleculară cuprinsă între 1000 și 6000 și o funcționalitate 2 până la 4 și un poliariol
40 poliizocianat cu o funcționalitate 2,2 până la aproximativ 4.

41 În construcția drumurilor și clădirilor, etanșarea rosturilor se realizează cu un mastic
42 bituminos compundat cu polimeri la o temperatură foarte ridicată, peste 150°C.
43 Acest lucru este însă criticat din cauza dificultăților inerente de păstrare a materialului
44 fierbinte, de deplasare a echipamentelor de încălzire dintr-un loc în altul. De asemenea,
45 pentru costul inițial ridicat al sistemului de încălzire pentru realizarea produsului (operația de
46 compundare cu polimeri a bitumului se realizează la o temperatură de 180°C timp de
47 aproximativ 4 h).

RO 125850 B1

O altă problemă o constituie întreținerea acestui echipament, în special datorită defectărilor dese ce apar la sistemul de termostatare, care pot duce la supraîncălziri și implicit la micșorarea calității produsului prin fenomenul de oxidare și degradare termică.	1 3
La majoritatea materialelor de etanșare turnate fierbinți, expandabilitatea adică abilitatea materialului de a expanda este foarte scăzută (practic zero expandare).	5
Un alt neajuns al produsului este acela al elasticității foarte reduse la diferențe de temperatură, în special la temperaturi scăzute când materialul devine aproape casant, desprinzându-se de capetele rosturilor, iar la temperaturi ridicate materialul începe să curgă.	7
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în selectarea componentelor și stabilirea rapoartelor de asociere a acestora în compoziție, astfel încât să se obțină un produs cu caracteristici îmbunătățite în condiții extreme de temperatură, aplicabil la rece.	9 11
Compoziția bituminoasă bicomponentă, pe bază de bitum, polibutadienă hidroxilată, polioli hidroxilați și izocianați, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că este constituită dintr-o componentă complexă bituminoasă și o componentă izocianat, în raport gravimetric de 1 : 1...20 : 1, de preferință, de 10 : 1...20 : 1.	13 15
Într-o variantă preferată, compoziția conform invenției este constituită din 15...85% bitum ales din clasa biturilor utilizate la betoane asfaltice sau din clasa biturilor modificate cu alți polimeri, 2...40% ulei aromatic naftenic, 5...60% polibutadienă hidroxilată liniară, 2...30% polioli vegetali hidroxilați, 10...65% filer mineral, de preferință CaCO ₃ , 2...10% solvent ales dintre metietilcetonă, toluen, xilen, 0,1... 1,5% catalizator de tip octoat stanos, dibutil tin dilaurat sau diamină cicloalifatică, 0,01...2% antispumant, procentele fiind exprimate în greutate.	17 19 21
Compoziția bituminoasă bicomponentă conține bitum care are un punct de înmuiere de 48...55°C și o penetrație 60...80 dmm.	23
Compoziția bituminoasă bicomponentă conține polibutadienă hidroxilată, care are un indice OH 0,84 și masa moleculară 2000.	25
Compoziția bituminoasă bicomponentă conține polioli vegetali hidroxilați obținuți prin reacția acizilor grași vegetali cu pentaeritrită sau glicerină cu un indice OH mai mare de 150.	27
Compoziția bituminoasă bicomponentă conține componenta izocianat, care este constituită dintr-un amestec de poliizocianați alifatici și aromatici în raport de greutate de 1 : 2...1 : 3.	29 31
Compoziția bituminoasă bicomponentă conține un amestec de poliizocianați, care pot fi o combinație de metildifenil diizocianat cu hexametilen diizocianat sau toluen diizocianat cu hexametilen diizocianat.	33
Procedeele de obținere a unei compoziții bituminoase bicomponente constă în amestecarea elementelor constitutive ale componentei bituminoase în următoarea ordine: bitum, ulei naftenic, polibutadienă hidroxilată, polioli vegetali hidroxilați, filer, solvent, catalizator și antispumant, în rapoartele stabilite, la o temperatură de 15...45°C, timp de 3...20 min, după care amestecul se stochează maximum 6 luni până la utilizare când se amestecă <i>in situ</i> cu componenta izocianat, în rapoartele stabilite, iar după aplicare, se lasă timp de 30 min...3 h, pentru reticulare completă.	35 37 39 41
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	43
- materialul de etanșare a rosturilor obținut la temperatura mediului ambiant are o elasticitate foarte bună la temperaturi ridicate, dar și scăzute, rămânând în permanență lipit de marginile rosturilor de dilatație;	45
- materialul este compatibil (aderent) cu betoanele din ciment Portland și mixturi asfaltice;	47
- materialul este autonivelant și pătrunde în rosturile de dilatație prin simplă turnare.	

RO 125850 B1

1 Componenta A a compoziției bitum-poliuretanică este un amestec ce conține un
amestec de doi sau mai mulți polioli, zeoliți, fileri, plastifianți care sunt introduși peste o
3 cantitate de bitum topit care are următoarele caracteristici: punct de înmuiere cuprins între
48 și 55°C și o penetrație cuprinsă între 60 și 80 dmm.

5 Polibutadiena hidroxilată liniară are un indice de OH foarte mic, 0,84 și o masă
moleculară aproape de 2000, fabricată de firma SARTOMER. Componenta A conține un
7 polioli sau un amestec de polioli dintre care unul este neramificat, având o masă moleculară
mare, aproximativ 2000 și un indice OH cât mai mic, aproximativ 56 (practic este un polioli
9 liniar cu grupe funcționale hidroxilice terminale), conferind produsului finit o elasticitate foarte
bună. Polioli ramificați au un indice OH mai mare de 150 până la 256 și masă moleculară
11 mică, sunt obținuți prin esterificarea acizilor grași vegetali cu glicerină sau pentaeritrită.
Aceștia au rolul de a mări solubilitatea bitumului, de a regla viscozitatea, de a mări viteza de
13 reticulare și de a mări rezistența la tracțiune a produsului finit. Aceștia au fost achiziționați
de la firma CHIMESTER și comercializați sub denumirea de ESTALI. Polioli hidroxilați din
15 acizi grași vegetali se obțin în urma unei reacții de esterificare dintre acizi grași vegetali cu
pentaeritrită sau glicerină la temperaturi cuprinse între 200 și 300°C. Prin utilizarea acizilor
17 grași vegetali hidroxilați, o cantitate mai mare de bitum poate fi solubilizată, ceea ce duce la
obținerea unui produs mai ieftin.

19 Variind cantitatea de polioli hidroxilați din uleiuri vegetale, se pot varia caracteristicile
fizico-mecanice ale produselor de etanșezare în funcție de cerințele de aplicare ale
21 acestora.

Componenta A conține, de asemenea, o cantitate de zeoliți ce au rolul de a bloca
23 eventualele urme de apă, care pot conduce la obținerea unui material foarte expandat,
fenomen nedorit la etanșezarea rosturilor de dilatare în momentul în care se amestecă cu
25 componenta B.

Filerul care se introduce în componenta A, și care are ca scop reducerea prețului de
27 cost și reglarea viscozității, trebuie să fie inițial anhidrizat sau dacă nu este posibil, sitele
moleculare (zeoliți) introduse au capacitatea de a bloca urmele de apă din sistem.

29 În caz contrar, o parte importantă din componenta B ar reacționa cu urmele de apă, dând
amine și dioxid de carbon, care ar duce la obținerea unui produs de etanșezare de rosturi cu
31 structură foarte expandată.

Prin introducerea în componenta A a unor plastifianți sau a unor uleiuri aromatice,
33 se pot de asemenea varia proprietățile fizico-mecanice.

Prin urmare, componenta A este constituită din bitum, ulei aromatic, diluant pentru
35 bitum compatibil și cu poliuretanul (xilen, toluen, solvent reactiv sau butil-metil-cetonă), un
filer care în general este carbonatul de calciu, datorită prețului foarte scăzut, nisip cuarțos,
37 barită, fosfat de zinc, etc, polioli hidroxilați cu masă moleculară mare și mică, catalizator
pentru accelerarea reacției, site moleculare (zeoliți de 3 și 4 Å) și antispumanti pentru
39 eliminarea bulelor de aer sau dioxid de carbon ce pot apărea accidental în sistem.

Componenta A constituită din elementele enunțate, la temperatura mediului ambiant,
41 se comportă ca o soluție omogenă, cu o viscozitate cuprinsă între 15 și 25 000 cP.

Componenta B este o mixtură de poliizocianați alifatici și aromatici într-un raport ce
43 variază de la 1 : 2 până la 1 : 3.

Cele două componente vor fi păstrate în vase metalice bine etanșezate, pentru a se
45 evita pătrunderea umidității în interiorul lor.

Compoziția rezultată prin amestecarea celor două componente poate fi aplicată la
47 temperatura mediului ambiant (dar nu mai jos de 5°C și maximum 45°C) pentru etanșarea
rosturilor de dilatare realizate din beton sau mixturi asfaltice.

RO 125850 B1

Cele două componente A și B vor fi dozate într-un raport stoichiometric în NCO/OH de 0,9 : 1 până la 1,2 : 1.	1
Este de preferat ca toate substanțele ce alcătuiesc componenta A să fie inițial deshidratate la o temperatură mai mare de 105°C, așa cum s-a precizat mai sus.	3
Proporțiile componentelor din componenta A, cât și proporțiile din componenta B pot fi variate în funcție de caracteristicile dorite ale materialului de etanșeizare.	5
Timpul de întărire al materialului după aplicare trebuie să fie de cel puțin 2 h, pentru a permite deschiderea traficului vehiculelor.	7
Prin combinarea tipurilor de polioli cu bitum și totodată prin adăugarea cantității stoichiometrice de poliizocianați, se poate obține un etanșeizator de rosturi cu o multitudine de caracteristici fizico-mecanice. De asemenea, modul de dozare al componentei B, care este realizată dintr-un amestec de poliizocianați, permite obținerea unei game largi de caracteristici fizico-mecanice.	9
Ponderea gravimetrică a elementelor constituente în cele două componente poate varia pe intervale, așa cum este precizat în continuare. Pentru componenta A:	11
- bitumul poate fi între 15 și 85% din clasa biturilor utilizate la betoanele asfaltice, dar și din clasa biturilor modificate cu alți polimeri;	13
- uleiul aromatic naftenic poate varia între 2 și 40%;	15
- polibutadienă hidroxilată se înglobează între 5 și 60%;	17
- polioli vegetali hidroxilați între 2 și 30%;	19
- filerul mineral (CaCO ₃) între 10 și 65%;	21
- solventul utilizat între 2 și 10%;	23
- catalizatorul de tip octoat stanos DBTDL, de 0,1 la 1,5% sau diamină cicloalifatică;	25
- antispumant de tip BYK de 0,01...2%.	27
Pentru componenta B:	29
- componenta B, poliizocianați, este recomandată să fie un amestec de metildifenil diizocianat (MDI) cu hexametilen diizocianat (HDI) sau toluen diizocianat (TDI) cu hexametilen diizocianat (HDI) în raport de 2 : 1...3 : 1, adică 66...33% sau 75...25%	31
Raportul de amestecare a celor două componente A și B se menține în limita de 10:1 până la 20 : 1.	33
Pentru cazuri speciale, se poate realiza și un raport de 1 : 1.	35
În continuare, se prezintă 3 exemple nelimitative de realizare a invenției. În timpul încercărilor impuse de prezenta invenție, au fost găsite unele materiale care corespund scopului, dar este pe deplin posibil ca o persoană calificată să găsească și alte asemenea materiale.	37
Componenta A	39
Bitumul utilizat este produs la Combinatul Arpechim, având penetrabilitate între 60 și 80 dmm. El a fost utilizat în receptură comercială, datorită răspândirii în România.	41
Uleiul aromatic naftenic a fost procurat de la firma X-OIL din Ploiești, sub denumirea de K-150.	43
Filerul anorganic utilizat cu precădere a fost carbonatul de calciu, pe de o parte, datorită prețului foarte scăzut, iar pe de altă parte, pentru că el este utilizat în betoane asfaltice și este cunoscut drept Cretă de Basarabi.	45
Pentru obținerea componentei A în fază lichidă, a fost utilizat uleiul K-150, dar pentru micșorarea viscozității, au fost utilizați solvenți de genul metil-etil-cetonă MEC, de la firma Sterra Chemicals, toluen și xilen de la Arpechim Pitești.	47
Catalizatorul utilizat a fost un amestec de octoat stanos și dibutiltindilaurat DBTDL de la firma Rezinox.	

RO 125850 B1

1 Pentru eliminarea incluziunilor de aer și dioxid de carbon ce pot rezulta din
3 introducerea aerului prin agitare mecanică sau a dioxidului de carbon în urma reacției dintre
apa din sistem și diizocianați, a fost utilizat antispumantul BYC 066 sau BYC 060 de la firma
Cosichem.

5 Polibutadiena hidroxilată liniară cu indice OH de 0,84 a fost obținută de la firma
Sartomer, sub denumirea de KRASOL LBH2000.

7 Polioli esterificați obținuți din acizi grași vegetali cu pentaeritrită sau glicerină au fost
achiziționați de la firma Chimester, sub denumirea de ESTAL A, B sau C.

9 Zeoliții utilizați cu dimensiuni de 3 și 4 Å, care au rolul de blocare a apei, au fost
achiziționați de la firma Zecasin și Spelcure.

11 Componenta B

13 Este un amestec de poliizocianați bifuncționali aromatici și alifatici, de exemplu, MDI
și TDI aromatici și HDI alifatici. Ei au fost achiziționați de la firma DOW Chemicals.
15 Izociantul HDI mărește rezistenței produsului final la radiațiile UV.

Exemple de realizare

	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3
17 Bitum Arpechim	32	35	40
19 Polibutadienă KRASOL LBH 2000	13	10	10
ESTSAL A	3	-	5
21 Estal B	5	12	4
ESTAL C	2	-	4
23 Ulei de ricin	5	3	-
Zeolit, 3Å	0,80	1	1,20
25 Butil-metil-cetonă	2	5,4	6
Toluen	2	3	2
27 Xilen	0,50	2	2
Filler CaCO ₃	17,50	18	16
29 BYK 060	0,25	0,25	0,25
DBTDL	0,20	0,15	0,15
31 Octoat stanos	0,15	0,20	0,15
Ulei K 150	4,60	4,60	3,55
33 MDI	5,5	4	3,80
HDI	2,50	2	1,90
35 Diluant reactiv	3,50	-	-
	100,00	100,00	100,00

37 Compozițiile rezultate au o rezistență la tracțiune cuprinsă între 0,5 și 5 N/mm², un
39 modul de elasticitate de la valori mici la foarte mari, alungire la rupere de la 0...300%,
duritate Shore Å variind între 15 și 60°ShÅ.

41 Proprietățile materialului de etanșizare trebuie să îndeplinească condițiile
următoarelor standarde de calitate: EN 14.178 1:2003, EN 14.178 2:2003, EN 14.178
43 3:2003, EN 14.178 4:2003, EN 14.178 5:2003, EN 14.178 6:2003, EN 14.178 7:2003.

RO 125850 B1

Revendicări

1. Compoziție bituminoasă bicomponentă, pe bază de bitum, polibutadienă hidroxilată, polioli hidroxilați și izocianați, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-o componentă complexă bituminoasă și o componentă izocianat, în raport gravimetric de 1 : 1...20 : 1, de preferință, de 10 : 1...20 : 1. 3 5
2. Compoziție bituminoasă bicomponentă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, componenta bituminoasă este constituită din 15...85% bitum ales din clasa biturilor utilizate la betoane asfaltice sau din clasa biturilor modificate cu alți polimeri, 2...40% ulei aromatic naftenic, 5...60% polibutadienă hidroxilată liniară, 2...30% polioli vegetali hidroxilați, 10...65% filer mineral, de preferință, CaCO₃, 2...10% solvent ales dintre metietilcetonă, toluen, xilen, 0,1...1,5% catalizator de tip octoat stanos, dibutil tin dilaurat sau diamină cicloalifatică, 0,01...2% antispumant, procentele fiind exprimate în greutate. 7 9 11 13
3. Compoziție bituminoasă bicomponentă, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** bitumul utilizat are un punct de înmuiere de 48...55°C și o penetrație 60...80 dmm. 15
4. Compoziție bituminoasă bicomponentă, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** polibutadiena hidroxilată are un indice OH 0,84 și masa moleculară 2000. 17
5. Compoziție bituminoasă bicomponentă, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** polioli vegetali hidroxilați obținuți prin reacția acizilor grași vegetali cu pentaeritrită sau glicerină au un indice OH mai mare de 150. 19
6. Compoziție bituminoasă bicomponentă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** respectiva componentă izocianat este constituită dintr-un amestec de poliizocianați alifatici și aromatici în raport de greutate de 1 : 2...1 : 3. 21 23
7. Compoziție bituminoasă bicomponentă, conform revendicării 6, **caracterizată prin aceea că** amestecul de poliizocianați este metildifenil diizocianat cu hexametilen diizocianat sau toluen diizocianat cu hexametilen diizocianat. 25
8. Procedeu de obținere a unei compoziții bituminoase biocomponente, definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în amestecarea elementelor constitutive ale componentei bituminoase în următoarea ordine: bitum, ulei naftenic, polibutadienă hidroxilată, polioli vegetali hidroxilați, filer, solvent, catalizator și antispumant, în rapoartele stabilite, la o temperatură de 15...45°C, timp de 3...20 min, după care amestecul se stochează maximum 6 luni până la utilizare, când se amestecă *in situ* cu componenta izocianat, în rapoartele stabilite, iar după aplicare, se lasă timp de 30 min...3 h, pentru reticulare completă. 27 29 31 33

