



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00972**

(22) Data de depozit: **29/09/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. **3/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2013 BOPI nr. **5/2013**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU PROTECȚIA MEDIULUI SUBUNITATEA INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE, DEZVOLTARE MARINĂ "GRIGORE ANTIPA CONSTANȚA", BD. MAMAIA NR. 300, CONSTANȚA, CT, RO;**
- **INSTITUTUL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE ACVATICĂ, PESCUIT ȘI ACVACULTURĂ GALAȚI, STR. PORTULUI NR. 54, GALAȚI, GL, RO**

(72) Inventatori:

- **MARIN CĂTĂLINA DANIELA, ALEEA GIURGENI NR. 4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **MARIN LAURENȚIU, ALEEA GIURGENI NR.4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PATRICHE NECULAI, STR. TECUCI NR. 32BIS, BL. CARPAȚI, SC. 3, AP. 25, GALAȚI, GL, RO;**
- **TALPEȘ MARILENA, STR. CONSTANTIN BRÂNCOVEANU NR. 2, BL. DL1, SC. 1, AP. 11, GALAȚI, GL, RO;**
- **TENCIU MAGDALENA, STR. REGIMENT 11 SIRET, NR. 8, BL. C12, SC. 1, AP. 11, GALAȚI, GL, RO;**
- **NICOLAEV SIMION, STR. ANGHEL SALIGNY NR. 18A, CONSTANȚA, CT, RO;**
- **PIESCU VICTORIA, STR. CISMELEI NR. 17, BL. 1A, SC. B, AP. 87, CONSTANȚA, CT, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**US 2009/0185867 A1; EP 1227111 A1;
US 2012/0294825 A1**

(54) **COMPOZIȚIE POLIMERICĂ CU PROPRIETĂȚI
ANTIVEGETATIVE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**



RO 128385 B1

1 Invenția se referă la o compoziție polimerică, cu proprietăți antivegetative, și la pro-
cedeul de obținere a acesteia, utilizată în industria producătoare de nave maritime și de alte
3 dispozitive tehnice care lucrează în mediul marin: elemente componente submarine ale plat-
formelor maritime de extracție și exploatare de hidrocarburi, cabluri de comunicații sub-
5 marine, conducte submarine de transport hidrocarburi.

Orice structură solidă, indiferent de materialul din care este constituită, imersată în
7 mediul marin, se va acoperi în timp cu tot felul de vietăți marine și va deveni un recif artificial.

Fenomenul de fixare, creștere și dezvoltare a micro- și macroorganismelor pe structu-
9 rile solide imersate în apa mării poartă numele de fouling.

În paralel, suprafețele submerse sunt expuse unui proces intens de coroziune
11 datorat:

- procesului electrochimic generat în condițiile salinității marine;
- 13 - coroziunii datorate proceselor enzimatic generate de epibioză.

Acest fenomen este deosebit de dăunător mai ales navelor maritime a căror carenă
15 se încarcă în timp cu depuneri vegetative care îngreunează vasul și, totodată, mărește foarte
mult rugozitatea acestuia, îngreunând înaintarea și conducând, implicit, la consumuri supli-
17 mentare de combustibil.

Pentru protecția împotriva coroziunii chimice, electrochimice și biologice, precum și
19 împotriva fenomenului natural de dezvoltare a foulingului, suprafețele metalice submerse
sunt acoperite cu pelicule anticorozive și antivegetative.

Pelicula de protecție (vopsea specială, email special) este de fapt un compozit
21 polimeric. Acesta este o matrice polimerică - de regulă, reticulată tridimensional, pentru a
rezista la hidroliză - în care se introduc diferite elemente active, care conferă proprietățile
23 dorite. Compozitul de protecție utilizat trebuie să aibă un dublu rol:

- 25 - rol de protecție anticorozivă;
- rol de protecție antivegetativă (antifouling).

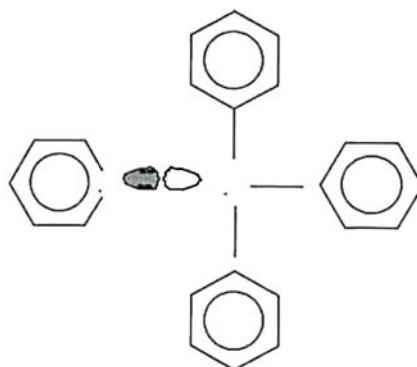
27 Rolul de protecție anticorozivă, datorat matricei polimerice, se manifestă împotriva
acțiunii electrochimice și corozive a apei de mare, și se realizează prin formarea unei pelicule
29 continue de compozit polimeric, insolubilă în apă, și care nu reacționează chimic cu aceasta
în timp.

31 Rolul de protecție antifouling se manifestă prin împiedicarea apropierii, lipirii, creșterii
și dezvoltării micro-, prin apariția și dezvoltarea biofilmului, și macroorganismelor marine pe
33 suprafața structurii metalice, și se realizează prin modificarea recepturii compozitului cu anu-
miți aditivi, care au rolul de a îndepărta sau de a distruge organismele care aderă la supra-
35 fața metalică imersată.

Proprietățile antifouling ale unui compozit polimeric de protecție sunt conferite prin
37 modificarea fizică (adăugare de elemente active în compoziție). Aceste elemente active sunt
fără excepție substanțe cu o toxicitate ridicată, cu efecte negative asupra mediului. Adăuga-
39 rea elementelor active antifouling într-o compoziție se face de regulă - de la fabricant la fabri-
cant - în proporții cuprinse între 20 și 100%, raportate la matricea polimerică a compozitului.
41 Cel mai des utilizate elemente active care au avizele toxicologice internaționale sunt: Cu_2O -
oxidul de cupru monovalent, care se introduce în proporții de 20...50%, raportat la matricea
43 polimerică, $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ - tiocianatul de cupru, care se introduce în proporție de 5...10%, rapor-
tat la matricea polimerică, piritionatul de Zn - adăugare 5...10%, piritionatul de Cu, adăugat
45 în proporție de 5...10% - aceștia din urmă sunt agenți antifouling ajutători, care, în urma unor
fenomene sinergice, sporesc acțiunea agenților antifouling propriu-ziși (Cu_2O , $\text{Cu}(\text{SCN})_2$).

RO 128385 B1

În anumite situații, utilizarea cuprului și a compușilor recunoscuți ai acestuia ca aditivi antifouling este inacceptabilă în special la protejarea vaselor cu carenă din aluminiu, deoarece se realizează la suprafața vasului pile electrochimice care conduc în scurt timp la distrugerea carenei prin coroziune electrochimică. În aceste condiții, precum și în cazul navelor cu carenă din lemn se utilizează, cu cele mai bune rezultate, trifenilborpiridina. Deoarece se utilizează singură în compoziție, trifenilborpiridina se adaugă în proporție ridicată, de 20...30%, raportat la matricea polimerică.



Trifenilborpiridina

Se cunoaște brevetul **US 2009/0185867 A1**, care se referă la sisteme și metode de protecție a suprafețelor marine față de foulingul biologic, prin asocierea unui polieter polioliol cu izocianat și un derivat de trifenilbor, urmărind reducerea foulingului pe dispozitivele de reducere a vibrațiilor, folosite în explorarea și producerea hidrocarburilor, în mediul marin. Brevetul **EP 1227111 A1** descrie polimeri vinilici care pot forma aducți cu trifenilbor, de exemplu, prin intermediul unei grupări piridinice.

Brevetul **US 2012/0294825 A1** descrie o metodă de formare a unui film de acoperire cu proprietăți antifouling, care se aplică peste o vopsea antifouling hidrolizabilă, pe bază de rășină care conține siliciu; filmul poate fi constituit dintr-un polieter polioliol la care pot fi adăugați, drept agenți antivegetativi, derivați ai trifenilborului: o sare a trifenilbor piridinei, stearil trifenilbor sau lauril trifenilbor. Aceste soluții au dezavantajul că acoperirile obținute nu sunt rezultatul unei sinteze directe a polimerului conținând grupări uretanice care pot fi funcționalizate cu trifenilbor, care să permită reticularea produsului după aplicarea lui.

Brevetul american **US 7906544** descrie inhibitori pe bază de derivați de imidazol, reprezentând o soluție tehnică de evitare a foulingului încă de la stadiul de biofilm. Aceasta constă în modificarea unor catene polimerice cu compuși organici pe bază de imidazol. Aceștia pot fi cuplați la catena organică prin intermediul unor legături covalente, în urma unor tehnici destul de complicate de condensare carbonilică și/sau peptidică, în funcție de substratul pe care se efectuează. Grefarea funcțiunilor organice trifenilbor pe centrii activi, constituiți de atomii de azot din catena organică de poliuretan, se face în urma unor reacții complexe, utilizând o aparatură excesiv de sofisticată.

Brevetul american **US 7989521** prezintă o soluție tehnică de obținere a unor acoperiri antifouling cu impact redus asupra mediului înconjurător, prin modificarea unor copolimeri acrilosilicici - triorganosilil ester cu aditivi pe bază de zinc și/sau cupru, precum și o rășină pe schelet de acid abietic. Aditivii de modificare sunt incluși în formulă într-o proporție de 80% sau mai mult, părți gravimetrice, raportate la copolimer.

Brevetul american **US 7989520** prezintă o soluție tehnică ce are la bază modificarea unor materiale polimerice cum ar fi rășini poliesterice, cauciuc policloroprenic sau rășină vinilică, cu aditivi pe bază de metale alcaline, metale alcalino-pământoase, precum și cu

RO 128385 B1

1 acrilat de cupru. Compoziția este în așa fel realizată încât să se erodeze controlat, sub acțiunea
2 apei mării, și să aducă la suprafața sa un strat proaspăt de compoziție cu caracter anti-
3 fouling ("self polish antifouling sistem").

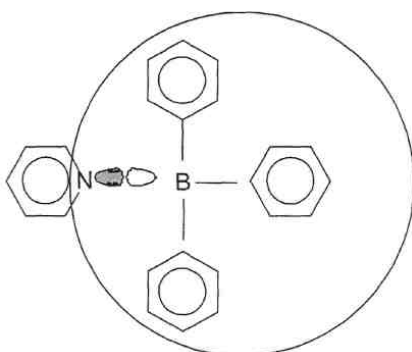
4 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea rezistenței la
5 coroziune, simultan cu îmbunătățirea caracteristicilor anti-vegetative pentru protecțiile
6 aplicate structurilor din aluminiu și lemn, în mediu marin.

7 Compoziția polimerică cu proprietăți antivegetative, pe bază de polieterpoliol,
8 izocianat și trifenilbor, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se
9 obține din reacția unui polieterpoliol, cu masă moleculară 2000 UAM, cu 2 moli 4,4'-
10 diizocianat difenilmetan, polimerul rezultat fiind supus unei reacții de funcționalizare cu
11 trifenilbor, la un raport molar polimer:trifenilbor de 1:2.

12 Procedeele de obținere a compoziției polimerice constă în reacția polieterpoliolului cu
13 izocianatul la 60°C, în atmosferă inertă de azot, urmată de funcționalizarea polimerului cu
14 trifenilbor la 70...80°C, la presiune atmosferică, în mediu de monoclorbenzen, timp de 4 h,
15 la un raport molar polimer:trifenilbor de 1:2, rezultând polimerul funcționalizat care, în final,
16 reticulează în condiții normale de mediu.

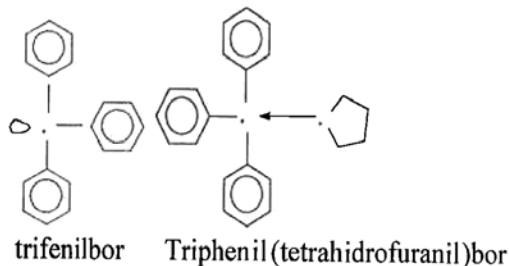
17 Compoziția polimerică, conform invenției, are marele avantaj că nu eliberează în
18 mediul inconjurător niciun fel de material sau element dăunător. De asemenea, nu utilizează
19 aditivi antifouling propriu-ziși, care ar fi putut avea un impact negativ asupra mediului. Masa
20 polimerică funcționalizată are ea însăși caracter antivegetativ, proprietățile antifouling
21 intrinseci ale polimerului având ca rezultat eliminarea aditivilor toxici care ar putea migra în
22 mediul marin.

23 Soluția tehnică din care a rezultat prezenta cerere de brevet a avut la bază structura
24 chimică a acestei substanțe, și proprietățile antifouling ale acesteia.



25
26
27
28
29
30
31
32
33
34 S-a constatat, prin încercări cu substanțe asemănătoare din punct de vedere al
35 structurii chimice, că proprietățile antifouling sunt prezente numai în următorul context chimic:
36 un atom de B central, ce realizează trei legături covalente cu singurii săi 3 electroni exteriori,
37 aflați în 3 orbitali hibridizați sp^2 cu simetrie trigonală, cu trei nuclee benzenice și o legătură
38 covalent coordinativă cu un atom de azot.

39 Pentru verificarea teoriei contextului chimic mai sus menționat, s-au utilizat trifenil
40 borul, precum și trifenil(tetrahidrofuranil)bor.

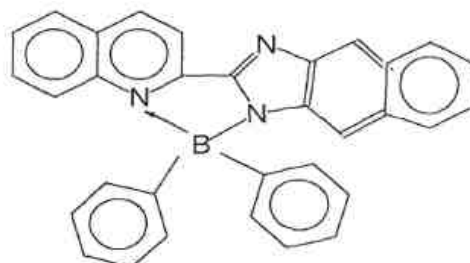


RO 128385 B1

Prima substanță s-a utilizat pentru a verifica dacă proprietățile antifouling sunt conferite de structura $(C_6H_5)_3B$, iar cea de a doua substanță s-a utilizat pentru a se verifica dacă proprietățile antifouling sunt conferite structurii de către legătura chimică covalent coordinativă B – N. 1
3

S-a constatat că niciuna dintre acestea nu prezintă proprietăți antifouling. Mai mult decât atât, trifenilborul, în timp, hidrolizează, și structura chimică se distruge. 5

Tot pentru verificarea proprietăților antifouling și a legăturii între acestea și structura chimică, s-a utilizat și următorul aduct: 7



Aduct organic cu atom central de B. 9
11
13
15
17

S-a constatat că și această substanță are proprietăți antifouling nu atât de accentuate ca și trifenilbor piridina, dar suficient de accentuate pentru a trage concluzia că determinanta pentru apariția proprietăților antifouling este legătura covalent coordinativă dintre un atom de bor substituit cu trei grupe organice aril, și un atom de azot dintr-un alt context molecular organic. Verificarea proprietăților antifouling ale acestor compuși s-a efectuat prin procedee standardizate - cf. ASTM 6990 - 05 Standard Practice for Biofouling and Physical Performance of Marine Coating Systems. 19
21
23

Aceste observații științifice preliminare au constituit punctul de plecare în realizarea soluției tehnice conform invenției. Soluția tehnică va consta în sinteza unui material polimeric fără niciun fel de aditiv, cu proprietăți antifouling intrinseci, modificat chimic prin grefarea pe catena organică a acestuia, în centrul activi constituiți de atomi de azot hibridizat sp^3 , a unor specii chimice alcătuite dintr-un atom central de bor, legat covalent de trei nuclee benzenice, respectiv, trifenilbor. 25
27
29

Prin această soluție tehnică se realizează eliminarea aditivilor antifouling care, chiar dacă sunt permisi de legislația de la un anumit moment dat, sunt foarte toxici, dintr-o rețetă de material de protecție antifouling. 31
33

Legătura chimică dintre trifenilbor și catena organică se realizează printr-o coordinație stabilă între atomii de azot din catena organică și atomul central de bor din trifenilbor. 35

Catena organică pe care ulterior se grefează trifenilborul se obține prin reacția dintre un polieterpoliol și un izocianat. Se obține astfel o macrocatenă ce conține, ca unitate structurală, gruparea uretan, iar sinteza acesteia se conduce astfel încât să conțină grupe terminale izocianat. Gruparea uretan are în constituire un atom de azot pe care ulterior se grefează specia chimică trifenilbor, pentru a dobândi proprietăți antifouling, iar grupele izocianat terminale realizează reticularea produsului după depunerea sa pe obiectul de protejat. 37
39
41

Realizarea invenției

Pentru a se verifica teoria conform căreia există o legătură între structura chimică a substanței utilizate ca agent antifouling, și proprietățile antifouling ale acesteia, s-au realizat o serie de panouri epruvetă de compozite polimerice aditivate cu trifenilborpiridină, trifenilbor, trifenil(tetrahidrofuranil)bor, precum și, pentru comparație, din polimerul funcționalizat, care constituie soluția tehnică brevetabilă, din care s-au realizat apoi panouri epruvetă, care s-au instalat în mediu marin, pentru încercări. 43
45
47

RO 128385 B1

1 Aditivii mai sus menționați s-au adăugat în compoziție în proporție de 15 părți gravi-
2 metrice raportate la 100 părți gravimetrice matrice polimerică. În polimerul funcționalizat nu
3 s-a introdus niciun fel de aditiv antifouling. Periodic, panourile epruvetă s-au inspectat și,
4 după 1 an de imersie, s-au identificat următoarele concluzii: cele mai bune proprietăți anti-
5 fouling le are compozitul obținut prin modificarea fizică a matricei polimerice cu trifenilbor-
6 piridina. Proprietăți antifouling comparabile cu acesta au și test panelurile obținute cu polimer
7 funcționalizat. Celelalte materiale obținute prin modificarea matricei polimerice cu trifenilbor,
8 respectiv, cu trifenil(tetrahidrofuranil)bor nu au prezentat deloc proprietăți antifouling.

9 Eficiența antifouling s-a stabilit pe bază ASTM 6990 - 05. Astfel, test panelul obținut
10 din material polimeric modificat fizic cu trifenilborpiridina a avut o acoperire de 10...12% din
11 suprafața cu fouling de-a lungul unui an, polimerul funcționalizat, respectiv, soluția tehnică
12 a prezentat acoperire de 18...20% din suprafață, iar celelalte test paneluri au prezentat
13 acoperiri de peste 80% din suprafață. Conform ASTM 6990 - 05 se consideră o acoperire
14 de maximum 25% într-un an de zile de expunere ca fiind una foarte bună.

15 Descrierea figurilor:

- 16 - fig. 1, instalație pentru obținerea polimerului;
- 17 - fig. 2, instalație pentru funcționalizarea polimerului;
- 18 - fig. 3, diagrama termogravimetrică a polimerului nefuncționalizat;
- 19 - fig. 4, diagrama termogravimetrică a polimerului funcționalizat;
- 20 - fig. 5, test panel cu polimer funcționalizat;
- 21 - fig. 6, test panel cu polimer nefuncționalizat, modificat chimic cu trifenilborpiridină;
- 22 - fig. 7, test panel cu probă martor - polimer nemodificat.

23 În continuare este prezentat un exemplu nelimitativ de realizare a invenției, în
24 legătură cu fig. 1...7.

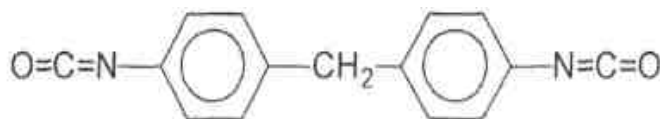
25 Exemplu

26 Polimerul funcționalizat cu proprietăți antifouling, conform invenției, se obține în două
27 etape de sinteză:

- 28 1. sinteza macrocatenei organice;
- 29 2. funcționalizarea macrocatenei prin adiția grupelor trifenilbor la centrii activi (atomii
30 de azot).

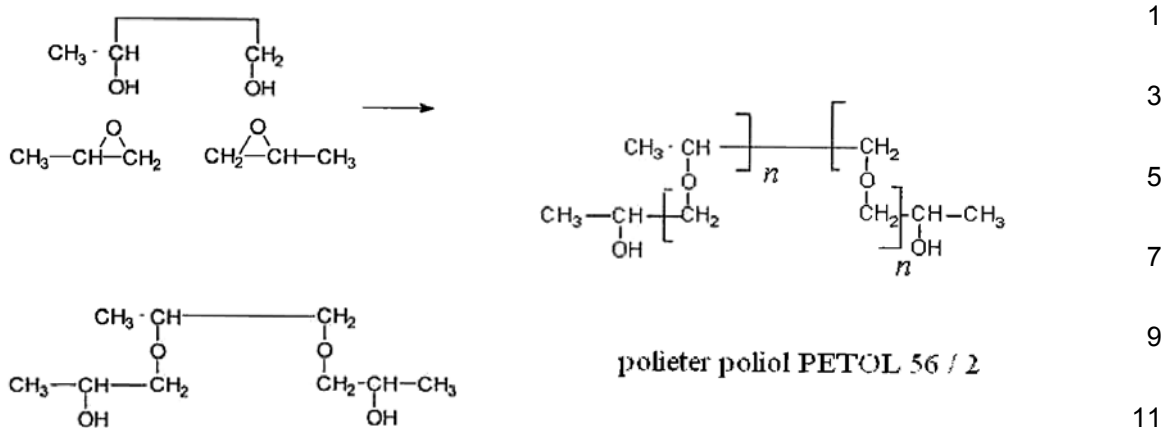
31 1. Sinteza macrocatenei organice

32 Pentru obținerea macrocatenei polimerice care ulterior va fi funcționalizată, s-au utili-
33 zat un polieterpoliol tip PETOL Oltchim Rm Vâlcea, și anume, sortimentul PETOL 56/2, și
34 un diizocianat, și anume, 4,4' diizocianat difenil metan MDI.



39 MDI se prezintă sub forma unei pulberi albe, cu un punct de topire de 60°C.

40 Polioliul PETOL 56/2 are masa moleculară 2000 UAM, și se obține prin reacția propi-
41 lenglicolului cu propilenoxid. Datorită existenței grupărilor OH secundar, are o reactivitate
42 scăzută.



S-a optat pentru un poliol 2 (cu două grupări OH-), și nu pentru un poliol 3 (3 cu trei grupări OH-), pentru a exclude, ulterior poliadiției, obținerea unei rețele polimerice tridimensionale. O astfel de rețea ar fi insolubilă în solvenții ce realizează mediul de reacție al grefării ulterioare, și ar face imposibilă funcționalizarea catenei.

Reactivitatea scăzută a grupărilor OH- secundar ajută foarte mult controlul ulterior al cineticii de reacție. Pentru obținerea polimerului, s-a lucrat utilizându-se instalația din fig. 1.

În vasul de reacție (balon cu 4 racorduri) **1** termostatat se introduce o cantitate de izocianat solid 4,4' diizocianatdifenilmetan (MDI), cântărită în prealabil, astfel încât vasul de reacție să se umple în proporție de circa 40%.

Pe racordurile vasului de reacție se amplasează celelalte componente ale instalației experimentale, după cum se vede în fig. 1. Racordarea se efectuează prin intermediul unor dopuri de cauciuc găurite, care asigură etanșarea. Instalația se prinde pe un stativ.

Într-o seringă gradată **2** se introduce o cantitate de circa 0,8 x cantitatea stoichiometrică de poliol PETOL 56/2 uscat în prealabil, și care conține 0,1% zeolit de 3 Å pentru anhidrizare, raportat la cantitatea de izocianat introdusă în vasul de reacție. Aceste cantități se cântăresc cu precizie de 0,01 g.

O primă etapă de lucru este crearea atmosferei inerte, concomitent cu topirea izocianatului.

Se începe încălzirea cuvei termostatate **10** până la temperatura de 60°C, și se urmărește topirea izocianatului. În tot acest timp agitatorul instalației funcționează la un regim de turație de circa 60 rot/min.

Se închid robinetii **R5**, **R2** și **R4** și se deschide robinetul **R3**. Prin intermediul robinetului **R3** se face legătura între vasul de reacție și o pompă de vid ce realizează un vid moderat în interiorul vasului de reacție. Este necesară crearea vidului pentru a îndepărta urmele de apă din interiorul instalației. Concomitent se deschide robinetul tubului de azot **8**. Prin intermediul robinetului **R1**, azotul din tubul **8**, care este trecut în prealabil prin coloana de uscare **9**, este deocamdată purjat în atmosferă. După topirea completă a izocianatului (circa 30'), se mărește viteza agitatorului la circa 180...200 rot/min și se deschid progresiv robinetele **R2** și **R5**, astfel încât azotul să pătrundă în vasul de reacție și să creeze atmosferă inertă în care va avea loc reacția de adiție electrofilă a hidrogenului activ din gruparea OH a polioliului la gruparea -NCO. După alte 10 min se închide robinetul **R3** (racordul de vid). În acest moment curentul de azot are următorul traseu: tub azot, reductor presiune, coloană de uscare, atmosferă, rotametrul, vas de reacție, vas de barbotare **5**, atmosferă. Vasul de barbotare **5** conține poliol din același tip cu cel din reacție (PETOL 56/2 anhidru), pentru a se evita impurificarea mediului de reacție, în cazul unei refluxări accidentale, și are rolul unei supape de etanșare.

Următoarea etapă este reglarea debitului de azot ce asigură atmosfera de sinteză din vasul de reacție.

RO 128385 B1

1 Prin intermediul robineților **R1**, **R2**, **R5** se reglează debitul de azot, astfel încât să aibă
o valoare de circa 1 dmc/min, valoare citită la rotometrul **6**.

3 Se începe alimentarea mediului de reacție cu componenta poliolică (PETOL 56) din
seringa **2**. Alimentarea cu polioli anhidru se face prin aplicarea unei forțe asupra pistonului
5 seringii. Alimentarea cu polioli nu se poate face prin cădere liberă, întrucât în interiorul vasului
7 de reacție este o ușoară suprapresiune creată de curentul de azot. Debitul de polioli cu care
s-a lucrat a fost de 5 ml/5 min. Alimentarea s-a făcut în tranșe de câte 5 ml la interval de
9 5 min una de alta. Intervalul de 5 min este intervalul de timp minim în care are loc omogeni-
zarea reactanților sub influența agitării. După ce s-a introdus întreaga cantitate de polioli, se
11 lasă mediul de reacție sub agitare încă 1 h. Pe tot timpul pregătirii reacției, al reacției propriu-
zise și al post-reacției, mediul de reacție va fi menținut la o temperatură constantă de 60°C,
prin menținerea vasului de reacție într-o cuvă termostată.

13 În final se obține o masă vâscoasă de polimer, cu grupări izocianat terminale, datorită
15 excesului de izocianat. Grupările izocianat terminale au un rol esențial într-o reticulare ulterioară
a polimerului.

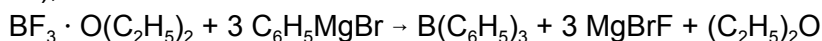
17 Polimerul astfel obținut se păstrează închis etanș, ferit de umezeală, pentru a nu
reticula.

19 Ulterior sintezei, materialul polimeric obținut a fost supus unor analize, în vederea
caracterizării acestuia. Cele mai elocvente analize au fost cele termogravimetrice.

21 Diagrama termogravimetrică a polimerului este prezentată în fig. 3.

2. Funcționalizarea macrocatenei polimerice

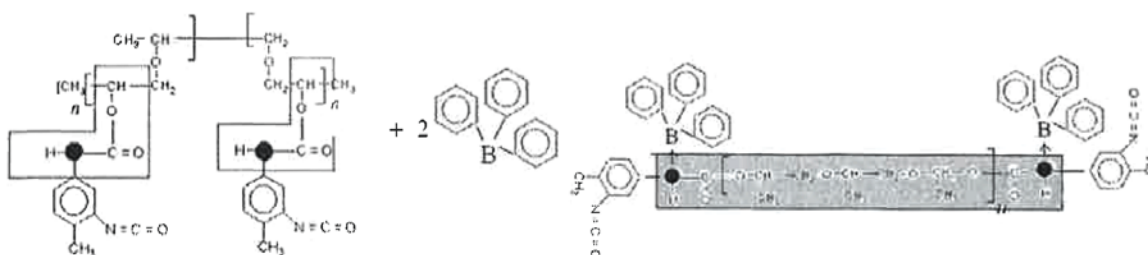
23 Polimerul obținut conform punctului 1 este pus în reacție cu trifenilborul. Reacția se
desfășoară într-un vas de reacție, în mediu de monoclorbenzen la reflux la 70...80°C. Reac-
25 tivii au trebuit în prealabil uscați sub vid la temperatura de 60°C, timp de 2 h. În prealabilul
anhidrizării clorbenzenului ce reprezintă doar mediul de reacție, i se adaugă 0,1% zeolit 3 A°. Acesta are rolul de a fixa și ultimele urme de umezeală din substanță. S-a optat pentru
27 monoclorbenzen deoarece este singurul solvent care dizolvă ambii reactanți (polimerul obți-
nut în etapa 1 și trifenilborul). Reacția de grefare are loc în mediu anhidru, la presiune atmo-
29 sferică, la temperatura de 70...80°C, timp de 4 h. Dozarea reactanților s-a efectuat conform
stoichiometriei reacției de grefare 1 mol polimer (2000 UAM + 2 x 174UAM)/2 moli TFB (2 x
31 238 UAM), adică aproximativ 5/1 părți gravimetrice. Trifenilborul a fost obținut în laborator,
din trifluordietileterbor, printr-o sinteză cu ajutorul reactivului Grignard (clorura de fenil-
33 magneziu), astfel:



35 Reacția a avut loc în mediu perfect anhidru, pentru a împiedica hidroliza compusului
organomagnezian, la temperatura de 60°C. Mediul anhidru s-a realizat cu ajutorul sitelor
37 moleculare zeolit 3 A°. Pentru un alt set de probe, s-a utilizat trifenilbor produs Aldrich. În
ambele cazuri s-au obținut produse identice din punct de vedere al proprietăților.

39 După 4 h de menținere a parametrilor de reacție, se constată o ușoară schimbare de
culoare a masei de reacție din incolor în galben brun.

41 Instalația de obținere a polimerului funcționalizat este prezentată în fig. 2. Reacția
dintre polimerul nefuncționalizat și trifenilbor are loc după următoarea schemă:



<i>Catena poliuretanică funcționalizată</i>	1
Pentru a se pune în evidență reacția de funcționalizare a macrocatenei poliuretanică, s-au efectuat în paralel analize termogravimetrice pentru polimerul funcționalizat obținut după etapele de poliadiție, urmată de etapa de funcționalizare (diagrama din fig. 4), și pentru polimerul obținut numai după etapa de poliadiție (diagrama din fig. 3).	3 5
Diferențele evidențiate pe cele două diagrame paralele (pe intervalul de temperatură 100...300°C), coroborate cu identificarea în intervalul de descompunere 200...300°C a unei specii chimice cu masa de 58, care, în contextul chimic existent, nu poate fi decât B ₂ O ₃ , conduce la concluzia că s-au realizat funcționalizări ale catenei poliuretanică pe centrii activi de N.	7 9
Din polimerul funcționalizat s-au confecționat test-paneluri. Confecționarea test-panelurilor s-a efectuat prin depunerea de polimer funcționalizat peste o rețea din fibră de sticlă depusă, la rândul ei, pe un suport antiaderent. Datorită grupărilor NCO terminale, polimerul funcționalizat reticulează în atmosferă. Reticularea este completă după circa 12 h. După reticularea completă, materialul se desprinde de pe suportul antiaderent deasupra căruia s-a depus, și se taie la dimensiunile conforme cu ASTM 6990. În final test-panelurile obținute se prezintă sub forma unor plăci de material ranforsat pe plasă de fibră de sticlă. Plasa de fibră de sticlă are doar rol de ranforsare mecanică a panoului epruvetă, pentru a oferi suficientă rezistență mecanică test-panelului la fixarea acestuia pe cadrul metalic ce urmează a fi încercat în mediul marin.	11 13 15 17 19
Studierea proprietăților antifouling s-a efectuat, de asemenea, în paralel, comparându-se probe realizate din matrice de polimer modificat fizic cu trifenilbor piridina 20%, raportat la 100 părți gravimetrice de polimer, cu probele de polimer funcționalizat, modificat cu piritoniat de zinc 3%.	21 23
Aceste test-paneluri s-au poziționat pe rame diferite, la o distanță de 2 m unele de altele, pentru a nu se influența reciproc.	25
Imaginile sunt ridicate după un an de imersie în mediu marin natural.	
În urma studierii acestor test-paneluri, după un an de imersie se constată verificarea ipotezelor inițiale, referitoare la contextul chimic ce generează proprietăți antifouling. Poliuretanul funcționalizat prezintă proprietăți antifouling bune (acoperire sub 25% din suprafață în timp de un an, conform ASTM 6990).	27 29
Pentru comparație, s-au realizat test-paneluri din același tip de material polimeric (poliuretan) nefuncționalizat, care a fost modificat fizic cu trifenilborpiridina și cu material polimeric (poliuretan) nemodificat (fig. 5...7).	31 33

RO 128385 B1

Revendicări

1

3

1. Compoziție polimerică având proprietăți antivegetative, pe bază de polieterpoliol, izocianat și trifenilbor, **caracterizată prin aceea că** se obține din reacția unui polieterpoliol, cu masă moleculară 2000 UAM, cu 2 moli 4,4'-diizocianat difenilmetan, polimerul rezultat fiind supus unei reacții de funcționalizare cu trifenilbor, la un raport molar polimer:trifenilbor de 1:2.

7

9

2. Procedeu de obținere a compoziției polimerice definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în reacția polieterpoliolului cu izocianatul la 60°C, în atmosferă inertă de azot, urmată de funcționalizarea polimerului cu trifenilbor la 70...80°C, la presiune atmosferică, în mediu de monoclorbenzen, timp de 4 h, la un raport molar polimer:trifenilbor de 1:2, rezultând polimerul funcționalizat care, în final, reticulează în condiții normale de mediu.

11

13

(51) Int.Cl.

C09D 5/16^(2006.01);

C09D 175/08^(2006.01)

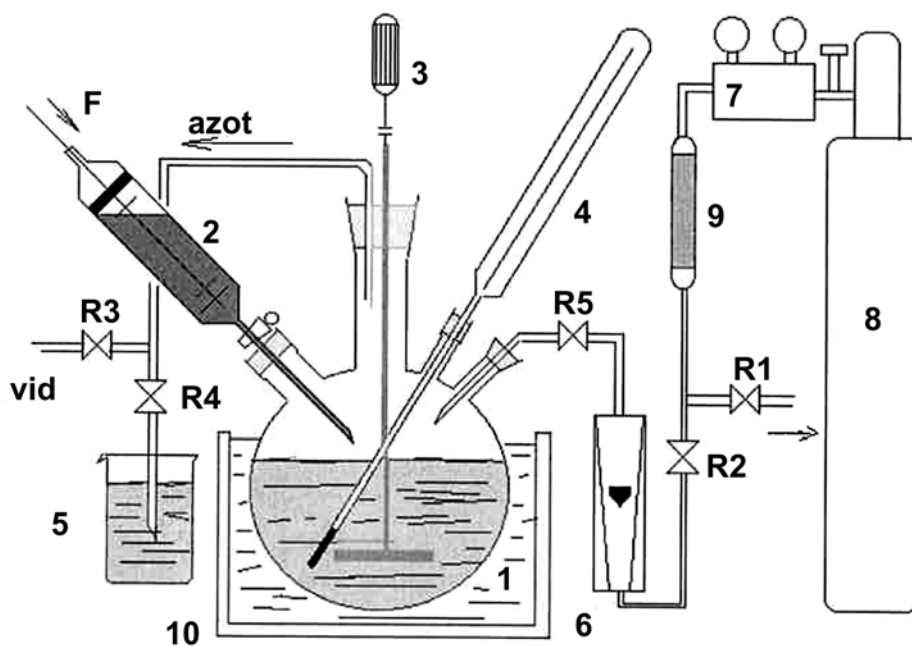


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C09D 5/16 (2006.01),

C09D 175/08 (2006.01)

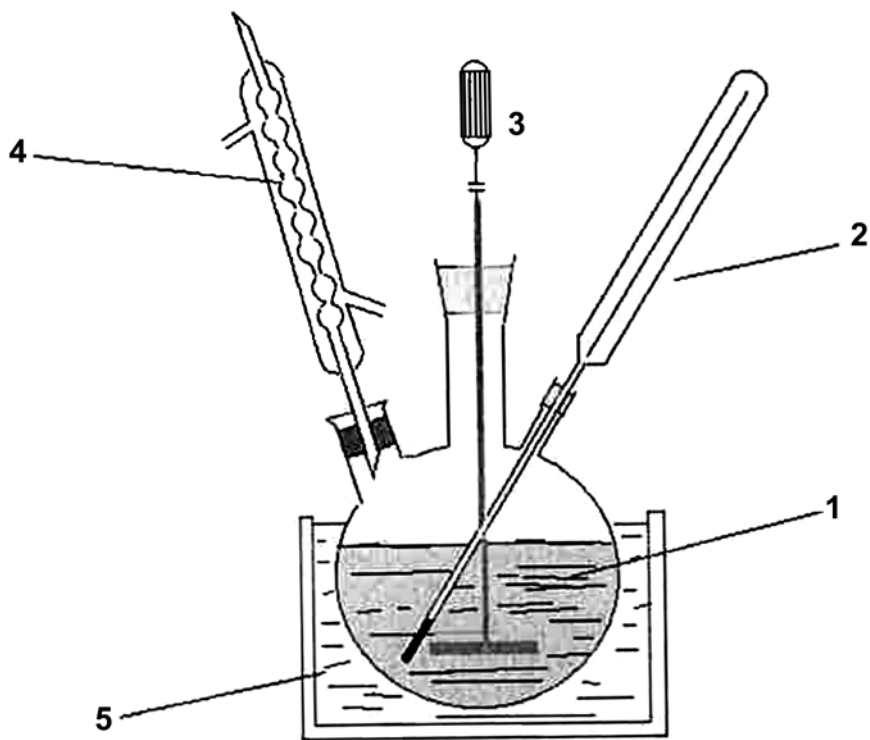


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C09D 5/16 (2006.01),

C09D 175/08 (2006.01)

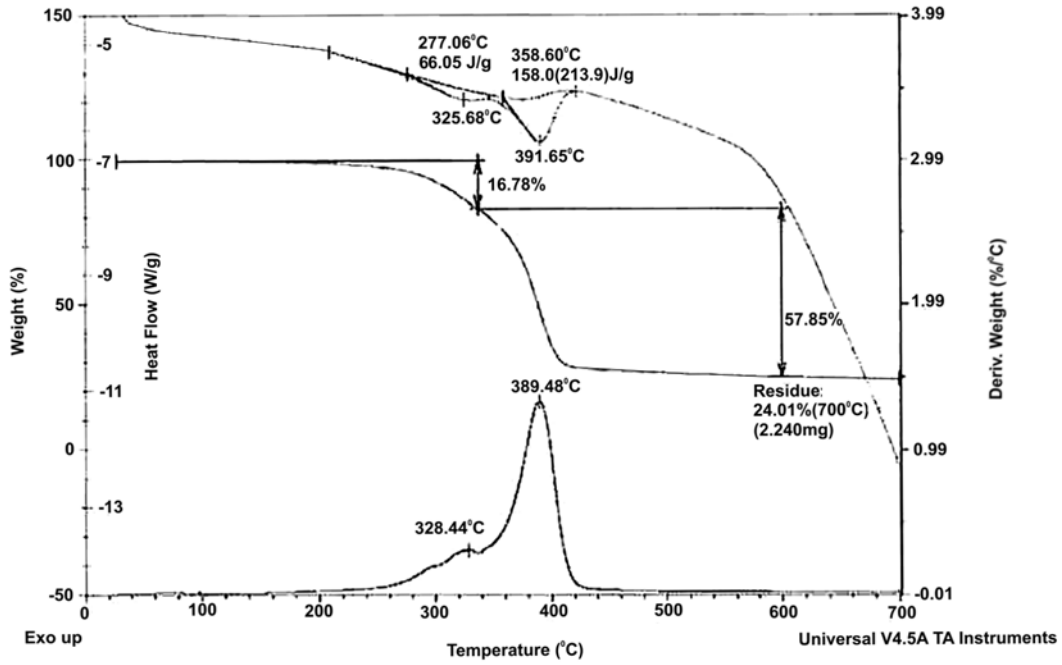


Fig. 3

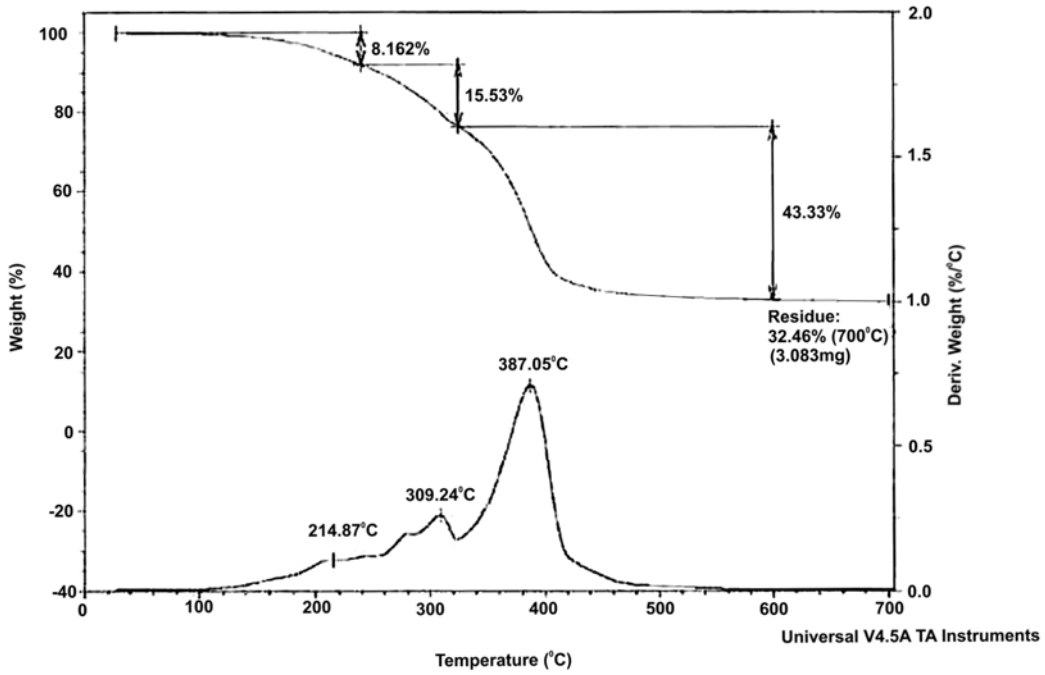


Fig. 4

(51) Int.Cl.

C09D 5/16 (2006.01),

C09D 175/08 (2006.01)



Fig. 5



Fig. 6



Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 129/2017