



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00853**

(22) Data de depozit: **18/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2020** BOPI nr. **2/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. **5/2015**

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

(72) Inventatori:
• **MARIN LAURENȚIU, ALEEA GIURGENI
NR. 4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARIN CĂTĂLINA DANIELA,
ALEEA GIURGENI NR. 4, BL. F13, SC. 5,
AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 100383182 (C); US 2008/0248201 A1;
US 2008/0281016 A1**

(54) **ACOPERIRE CU STRUCTURĂ POLIURETANICĂ
NANOCOMPOZITĂ ȘI PROPRIETĂȚI ANTIUZURĂ
ȘI ANTIALUNECARE, ȘI PROCEEUL SĂU DE OBȚINERE**



RO 130245 B1

1 Invenția se referă la un material poliuretanic cu proprietăți antiuzură, și are aplicabilitate
în industria construcțiilor civile și industriale, reabilitarea pasajelor pietonale, precum și a
3 locurilor unde există trafic pietonal intens.

5 În condiții de iarnă sau de umectare în urma proceselor de spălare/igienizare, anumite
suprafețe - mai ales cele lucioase (mozaic, ceramică glazurată) - devin extrem de alunecoase
și, implicit, deosebit de periculoase pentru persoanele care le traversează, din cauza scăderii
7 coeficientului de frecare.

9 Din literatura de specialitate se cunosc numeroase tipuri de acoperiri antiuzură și
antialunecare. Astfel, cererea de brevet **US 2009/0029110** prezintă o acoperire antiuzură și
decorativă totodată. Aceasta se obține prin suprapunerea în interiorul unei instalații a unor benzi
11 (fâșii) prefabricate din materiale polimerice. Stratul superior al acestui ansamblu este modificat
astfel încât să posede proprietăți antiabraziune și rezistență la condiții atmosferice; stratul
13 intermediar este o plasă ce are și rol de ranforsare, iar stratul al treilea este un strat care asig-
ură o bună aderență la suportul pe care este depus. Materialul polimeric de bază este PVC-ul,
15 iar asamblarea celor trei straturi se face prin laminare/presare la cald. În final se obține o rolă
de material de acoperire care, ulterior, se depune pe suportul care trebuie protejat. Soluția pro-
17 pusă de prezenta cerere de brevet prezintă o serie de avantaje față de **US 2009/0029110**.
Astfel, materialul propus nu este unul stratificat, alcătuit din mai multe categorii de materiale,
19 nu este un material termoplast, ce ar presupune consumuri substanțiale de energie la obținere
și la asamblare, se poate obține chiar la fața locului, prin amestecarea simplă a două substanțe
21 într-o proporție stabilită în prealabil, se poate utiliza pe o multitudine de substraturi: lemn, metal,
ceramică - fără a se utiliza primeri, se poate utiliza pe suprafețe cu geometrii complicate.

23 Realizarea unei acoperiri antiuzură la fața locului și pe suprafețe cu diferite geometrii ar
fi o noutate tehnică, o soluție inovatoare.

25 Brevetul **US 8293812** prezintă un material nanocompozit termoplast, obținut prin
dispersarea într-un polimer gazdă a unei nanopulberi. Polimerul gazdă a fost un termoplast cu
27 structura poliuretanică, și a fost selectat dintr-un grup de materiale polimerice. Materialul obținut
este termoplast și prezintă ca urmare a modificărilor cu nanopulberi creșteri ale valorilor unor
29 proprietăți mecanice de până la 15%. Materialul obținut prin modificarea poliuretanului cu un
filosilicat reprezintă o caracteristică esențială de bază, și generează, de asemenea, creșteri ale
31 valorilor proprietăților mecanice.

33 Brevetul **US 8178167** descrie o invenție în urma căreia s-a obținut un material de aco-
perire pentru suprafețe interioare, având la bază un polimer ce are conținut scăzut de poliuretan
modificat, cu grupări izocianat terminale cu reticulare la aer.

35 Acesta se utilizează pentru acoperiri la interior. Invenția nu precizează că ar avea
proprietăți antiuzură și/sau antialunecare. Spre deosebire de acest material, nanocompozitul
37 poliuretanic obținut, ce reprezintă subiectul prezentei cereri de brevet de invenție, se poate uti-
liza și la exterior, deoarece prezintă rezistență UV, iar prin modificarea suprafeței după depune-
39 rea acestuia pe suportul de protejat cu material antiuzură va căpăta proprietăți antiuzură și
antialunecare.

41 Brevetele **US 5403394** prezintă o invenție referitoare la o acoperire de podea auto-
nivelantă, pe bază de rășină melamin-formaldehidică modificată. Aceasta se utilizează ca aditiv
43 în materialele de construcție în proporție de 18/3000 părți gravimetrice. Brevetul nu precizează
dacă materialul obținut ulterior are sau nu proprietăți antiuzură, și dacă va fi ulterior acoperit cu
45 un alt material. Dezavantajul este că se fisurează la șocuri și în urma căderilor.

47 Rezumatul brevetului **CN 100383182 (C)** descrie un procedeu de obținere a unui
montmorillonit organic și un compozit al acestuia cu un poliuretan; procedeul constă în tratarea
montmorillonitului cu un acid anorganic și apoi cu o sare cuaternară de amoniu, cu catenă

RO 130245 B1

alchilică lungă, pentru a se obține montmorillonitul organic care, ulterior, reacționează cu un polieter polioliol și un izocianat, și în final cu un diluant. Montmorillonitul organic permite obținerea ulterioară a compozitului fără să aibă loc trimerizarea izocianatului în timpul reacției de poliadiție. De asemenea, cererea de brevet **US 2008/0248201 A1** dezvăluie acoperiri polimerice care includ umpluturi sub formă de nanoparticule care pot modifica una sau mai multe proprietăți ale acoperirii; umplutura este constituită din nanoparticule de haloisit, iar componenta polimerică poate fi, între altele, poliuretan. Compozitul obținut are proprietăți anticorozive, de autocurățare, antimicrobiene etc. Și în cererea **US 2008/0281016 A1** este descris un compozit polimeric ce cuprinde un polimer termoplastic, care poate fi un poliuretan, în care poate fi dispersat un material sub formă de particule nanometrice, care poate fi un silicat stratificat; compozitul polimeric poate fi folosit în aplicații biomedicale, textile, garnituri, elemente de acționare, dispozitive optice, electrice și materiale polaroid.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea materiilor prime și a rapoartelor de asociere ale acestora, precum și a etapelor și parametrilor de lucru pentru obținerea unor acoperiri din nanocompozit pe structură poliuretanică având proprietăți antiuzură și antialunecare.

Materialul de acoperire cu structură poliuretanică nanocompozită, incluzând o umplură anorganică de tip aluminosilicat, conform invenției, înlătură dezavantajele stadiului tehnicii prin aceea că este constituit dintr-un polioliolpolieter cu masă moleculară 5000 UAM și catenă alifatică de 110...120 atomi, modificat cu aluminosilicat de tip montmorillonit în proporție de până la 6%, raportat la cantitatea de polioliol, și 4,4-diizocianatdifenilmetan, în exces de 12...15% față de cantitatea stoichiometrică, la care se adaugă o rășină de lipiciozitate uzuală, și un agent antiuzură uzual sub formă de granule de 0,5...0,65 mm.

Procedeele de obținere a materialului de acoperire cu structură poliuretanică nanocompozită, incluzând o umplură anorganică de tip aluminosilicat, conform invenției, constă în aceea că, într-o primă etapă, are loc modificarea polioliolpolieterului cu montmorillonit în proporție de până la 6% raportat la cantitatea de polioliol, urmată de reticularea prepolimerului obținut cu o cantitate de 20% din cantitatea totală de 4,4-diizocianat difenilmetan, sub agitare și prin picurare timp de 60 min, în prezență de toluen ca solvent dozat astfel încât în final să se ajungă la un conținut de substanță uscată variind între 40 și 50%, urmând ca reticularea finală să se realizeze în momentul depunerii acoperirii, prin adăugarea restului de izocianat în vasul de dozare peste nano-prepolimerul format, sub agitare continuă, pentru ca depunerea compozitului să se realizeze în maximum 30 min de la încheierea reacției, urmată de depunerea agentului antiuzură prin sitare pe suprafața acoperită.

Invenția se referă la un material polimeric poliuretanic modificat astfel încât să asigure aderența, pentru a se evita pierderea echilibrului persoanelor, în condițiile în care o suprafață devine extrem de alunecoasă (resturi de zăpadă, apă, detergent), precum și pentru a avea o rezistență la abraziune, ceea ce contribuie la durată de funcționare suficient de îndelungată pentru a fi rentabil din punct de vedere economic.

Materialul, o peliculă de protecție, este un compozit polimeric reticulabil, aflat inițial în stare lichidă, și care se depune pe suprafața uscată prin procedee obișnuite (pensulare, rolare, pulverizare). Matricea polimerică este pe structură poliuretanică și este reticulată tridimensional pentru rezistența mecanică - modificată cu diferite elemente active care conferă proprietățile dorite.

Compozitul de protecție utilizat are un dublu rol:

- rol de protecție la alunecare, în condițiile în care o suprafață devine alunecoasă;
- rol de protecție la uzură prin abraziune, ca urmare a componentelor cu rezistență la uzură.

RO 130245 B1

1 Rolul de protecție la alunecare se realizează prin modificarea suprafeței peliculei de
compozit poliuretanic depusă pe suport, cu un material extradur granulat.

3 Rolul de protecție la abraziune se realizează prin modificarea matricei poliuretanică cu
un element nano și un element micro, obținându-se astfel un compozit poliuretanic cu proprietăți
5 mecanice îmbunătățite, cu rezistență mărită la uzură.

7 Există acoperiri pentru podele cu un trafic pedestru intens (în special podele pentru
mijloace de transport), dar acestea sunt prefabricate (nu sunt obținute la fața locului) și se
livrează sub forma unei folii rulate, din care se debitează suprafețe de dimensiunile dorite.
9 Materialul din care sunt obținute aceste covoare este unul termoplastic. Apoi formatele debitate
se aplică pe suprafețele ce urmează a fi protejate, iar pentru ancorare se utilizează un adeziv.
11 Covoarele antiuzură din această categorie au dezavantajul că nu pot fi folosite decât pe supra-
fețe cu geometrie simplă (plană sau cel mult puțin curbată) din cauza compoziției - conținutul
13 anorganic de umplutură (șarjare) ridicat din matricea polimerică. Conținutul ridicat de șarjă din
compoziție conferă covorului o bună rezistență la abraziune, dar are marele dezavantaj în cazul
15 unei eventuale aplicări pe o suprafață cu geometrie mai complicată, care presupune flexări cu
amplitudine ridicată (de exemplu: trepte, scări), să inducă fisuri și, în final, după o utilizare relativ
17 scurtă, distrugerea covorului din cauza diminuării elasticității matricei polimerice.

19 Matricea polimerică suport este de structură poliuretanică. Aceasta se obține printr-o
reacție de poliadiție dintre un polieterpoliol cu masa moleculară 5000 UAM, în care inițial s-a
dispersat la nivel molecular un aluminosilicat stratificat (filosilicat), și un diizocianat.

21 Dispersia silicatului stratificat în polieter s-a efectuat astfel încât să nu apară reziduu
solid. Cantitatea maximă de silicat stratificat acceptată de polieterpoliolul a fost de 5% părți
23 gravimetrice. Peste acest procent polioliul nu mai poate dispersa silicat, și apare reziduu solid
la dizolvare.

25 Silicatul utilizat în realizarea invenției a fost bentonita naturală.

27 Elementul util din compoziția bentonitei naturale este montmorillonitul. Alegerea acestui
aluminosilicat s-a bazat pe următoarele caracteristici ale acestuia:

- 29 - structura spațial lamelară stratificată a cristalelor de aluminosilicat;
- existența grupărilor -OH (hidroxil) ce conțin hidrogen activ.

31 Un poliuretan este o macromoleculă construită *in situ* printr-o poliadiție succesivă la o
grupare nesaturată de izocianat a unui hidrogen acid cu formare a unui ester de acid carbamic
substituit (uretan). Utilizarea unui diizocianat dă posibilitatea creșterii în continuare a lanțului
33 organic, și ajungerii la nivel de macromoleculă.

35 Structura lamelar/stratificată a montmorillonitului permite autoconstruirea macromole-
culei de poliuretan printre straturile succesive, precum și înglobarea acestora în urma creșterii
37 macromoleculei de poliuretan. Se obține în final - după reticulare - o rețea polimerică inter-
penetrantă poliuretan/aluminosilicat. Existența grupărilor OH în structura montmorillonitului va
conduce în plus și la realizarea unor legături chimice între macromolecula organică și nano-
39 umplutură. În final se obține un compozit la nivel nanometric, legat nu numai prin forțe fizice,
ci și prin legături chimice nanoumplutură/macromoleculă. Aceste atribute ale matricei poliure-
41 tanice s-au demonstrat și cu ajutorul imaginilor obținute prin microscopie electronică, prezentate
în fig. 1.

43 Conținutul gravimetric de aluminosilicat în matricea poliuretanică a fost de maximum 6%
părți gravimetrice raportate la masa de polioliol. Peste acest procent polioliolul ce reprezintă
45 elementul primordial al realizării matricei poliuretanică nu mai înglobează la nivel molecular
aluminosilicat. Excesul de aluminosilicat precipită și nu mai are niciun fel de contribuție în
47 modificarea proprietăților fizice și de stabilitate ale matricei.

49 Ca urmare a nanomodificării matricei poliuretanică cu aluminosilicat stratificat se
constată o creștere semnificativă a durității compozitului, după cum se observă din graficul pre-
zentat în fig 2. Duritatea crește de la o valoare de 60° Shore până la o valoare de 78° Shore,
51 în funcție de aportul de aluminosilicat.

RO 130245 B1

Studiul referitor la variația durității nanocompozitului s-a efectuat la grade de reticulare identice. 1

Nanomodificarea matricei poliuretanică conduce și la creșterea aderenței acesteia la suporturi diverse. Având în vedere că aceste compoziții urmează a fi utilizate ca acoperiri pentru podele, s-a optat pentru verificarea aderențelor pe suport mineral (compoziție chimică asemănătoare cu a betonului pentru pardoseli). 3 5

S-a efectuat determinarea valorilor de aderență la un suport prin verificarea forțelor de forfecare la rupere a unor epruvete suprapuse. În fig. 3 se arată variația forței de forfecare pentru compozite poliuretanică în funcție de conținutul de aluminosilicat (componenta nano). 7 9

Nanomodificarea matricei poliuretanică conduce și la mărirea stabilității termice a acesteia. În fig. 4, 5 și 6 sunt prezentate diagramele termogravimetrice ale compozițiilor cu 4, respectiv, 6% element nano în compoziție, în care se observă comparabil cu un material nemodificat translația către valori mai ridicate de temperatură a curbelor de descompunere termică 317°C, 286°C față de 260°C pentru receptura nemodificată. 11 13

Din aceste diagrame se constată că matricea nanocompozită poliuretanică prezintă o mare stabilitate. Primele probleme legate de degradarea acesteia apar în jurul valorii de 317°C pentru compoziția PU 36/6, respectiv, 286°C pentru compoziția PU 36/4. Pentru comparație este prezentată în fig. 6 comportarea unei compoziții PU fără element nano. 15 17

Din această diagramă se constată că problemele legate de degradarea termică apar mult mai devreme - în jurul valorii de 260°C. 19

Recepturi 21

În urma cercetărilor efectuate s-a determinat că receptura optimă pentru matricea poliuretanică pentru covor antiuzură și antialunecare este pe bază de Polioliol PETOL 36 3 BO, modificat cu element nano - respectiv, bentonita - într-o proporție de 6/100 părți gravimetrice raportate la 100 părți gravimetrice de polioliol. Componenta poliolică astfel modificată este reticulată cu 4,4'-diizocianatdifenilmetan (MDI) într-o proporție de 20 părți gravimetrice reticulant raportat la 100 părți gravimetrice componentă poliolică modificată. Reticularea se efectuează în două etape. Prima etapă a reticulării are loc la sinteza componentei poliolice nanomodificate, prin adăugarea în compoziția componentei poliolice a unei prime părți de diizocianat - 2/5 părți gravimetrice din cantitatea stoichiometric necesară reticulării polioliolului. Restul de diizocianat până la cantitatea stoichiometric necesară plus un exces de 12...15% raportat la polioliol în părți gravimetrice se adaugă în momentul utilizării compozitului pentru obținerea acoperirii. 23 25 27 29 31

Recepturi acoperire 33

Rețetă	PU36 2	PU36 4	PU36 6	PU36 10
Componente				
Polieter-polioliol PETOL 36 3 BO	100	100	100	100
Colofoniu Esterificat	20	20	20	20
Bentonită	2	4	6	10
MDI	20 4+16	20 4+16	20 4+16	20 4+16
Toluen, Xilen	140	140	140	140
Agent antiuzură (granule cu fracție granulometrică 0,5...0,65 mm), g/m ²	30	30	30	30

Mecanismul chimic ce a stat la baza realizării invenției 45

Mecanismul chimic ce stă la baza realizării invenției se bazează pe structura spațială a moleculelor care intră în reacție. 47

RO 130245 B1

1 *Chimismul reacției de poliadiție*

3 O grupare uretan se obține prin reacția unei grupe izocianat $-N=C=O$ cu o grupare
hidroxil $-OH$. Poliuretani se obțin printr-o reacție de poliadiție dintre un polialcool (poliol) și un
5 poliizocianat, în prezența unui catalizator și a altor aditivi. Poliizocianatul este un compus
organic ce are în moleculă un număr mai mare sau egal cu două de grupări izocianat. Acest
7 lucru este absolut necesar pentru continuarea reacției de poliadiție și mărirea catenei macro-
moleculi de poliuretan. De asemenea, și polioliul este un compus organic ce are în molecula
9 sa un număr egal sau mai mare decât două grupări $-OH$ din aceleași motive. Dacă unul dintre
cei doi coreactanți ar avea doar o grupare reactivă în molecula sa, reacția s-ar întrerupe după
11 prima interacțiune izocianat - hidroxil, cu formarea unei molecule obișnuite de uretan. Astfel
produsul de reacție este o macrocatenă conținând ca legături grupări uretan $-(RNHCOOR')_n$.

13 *Componenta poliolică*

13 Componenta poliolică utilizată pentru sinteza macrocatenei poliuretanică care ulterior
va fi modificată în vederea obținerii nanocompozitului a fost polieterpoliolul tip PETOL 36 -3BO.

15 Se utilizează un polieterpoliol cu grupări puțin reactive tip BR, pentru a oferi nanocom-
pozitului la aplicarea acestuia pe suport un "pot-life" (timp de prelucrare) mai îndelungat, pentru
17 a pune la dispoziția operatorului un timp mai îndelungat în care acesta să pregătească și să
depună compozitul pe suport. În cazul în care s-ar utiliza un polioliol cu grupări $-OH$ primar, deci
19 mai reactiv, timpul de reticulare, deci și timpul avut la dispoziție de operator pentru a efectua
acoperirea ar fi scurt și ar determina fie o calitate slabă a acoperirii, fie pierderi de material
21 și/sau deteriorări sau chiar compromiterea dispozitivelor de depunere din cauza reticulării
premature.

23 *Componenta nano*

23 Studiile preliminare au condus la concluzia că adecvat scopului pentru a obține
25 nanocompozite cu matrice poliuretanică este un aluminosilicat cu o structură lamelară. Acest
aluminosilicat cu denumirea montmorillonit este elementul component majoritar 65...70% dintr-o
27 argilă exploatabilă din cariere, denumită bentonită.

29 Elementul de noutate este alegerea montmorillonitului pentru obținerea nanocompo-
sitului poliuretanic. Acesta are în molecula sa grupări $-OH$ în poziții neîmpiedicate steric, ce
31 reacționează la fel ca și grupările $-OH$ ale polioliului cu diizocianatul, în timpul procesului de
reticulare. Prezența acestor grupări face montmorillonitul compatibil cu polioliul - care înglobează
33 la nivel molecular 5% părți gravimetrice - și determină în urma reticulării finale obținerea unor
rețele polimerice interpenetrante poliuretan/silicat, ca urmare a realizării unor legături chimice
35 între macromolecula organică și nanoumplutură. În final se obține un compozit la nivel nano-
metric legat nu numai prin forțe fizice, ci și prin legături chimice nanoumplutură/macromoleculă.

37 *Componente strat rezistent la uzură*

37 Stratul de uzură al unei acoperiri este acea porțiune care vine în contact nemijlocit cu
acțiunea directă a factorilor distructivi. Compozitul poliuretanic are o serie de proprietăți fizice
39 care-l fac adecvat pentru acțiuni normale: elasticitate, tenacitate, dar în același timp nu are o
duritate superficială suficientă pentru a fi rezistent la acțiunea unor forțe tangențiale - respectiv,
41 la abraziune. O pardoseală poliuretanică fără un strat de uzură modificat corespunzător nu ar
rezista condițiilor de exploatare.

43 Soluția acestei probleme tehnologice o reprezintă modificarea suprafeței pardoselii, prin
realizarea unui așa-numit strat de uzură care constă în includerea în porțiunea superficială, pe
45 o adâncime de 1...2 mm, a unor granule de materiale extradure SiO_2 , Al_2O_3 . Componenta ce
determină rezistența la uzură/abraziune și determină caracterul antialunecare al acoperirii se
47 adaugă acoperirii după ce aceasta a fost depusă pe suport prin procedee tehnice caracteristice
(pensulare, rolare, pulverizare), cu ajutorul unei site vibratoare, cu dimensiuni ale ochiurilor

RO 130245 B1

adecvate granulației, la un moment optim ales după depunerea compozitului. Momentul modificării suprafeței cu elementul antiuzură este ales astfel încât granulele de material extradur să nu se scufunde în masa materialului și, în același timp, pelicula de nanocompozit să asigure o bună aderență pentru ancorarea granulelor de material extradur. Elementul de noutate constă în modificarea unui pelicologen aplicat prin procedee tehnice obișnuite, cu material extradur, astfel încât să se obțină o acoperire antialunecare și antiuzură.	1
S-a utilizat un sortiment de carborund cu granulație de 0,7 mm. Granulele de carborund se prezintă sub forma unor granule de culoare neagră argintie, cu muchii ascuțite (fig. 8, 9, 10).	3
De asemenea, s-a utilizat un sortiment de electrocorindon, care se prezintă sub forma unor granule de culoare gri, care la microscop apar ca fiind transparente, cu muchii rotunjite. Granulația este, de asemenea, 0,7 mm. Ca dimensiune este comparabil cu carborundul (fig. 11...13).	5
Această soluție tehnică este aplicată numai în cazul covoarelor antiuzură, fabricate din material polimeric termoplastice (PVC), pentru mijloacele de transport în comun.	7
Avantajele soluției tehnice sunt următoarele:	9
- soluție simplă și ușor de aplicat;	11
- pentru realizarea unei acoperiri antiuzură și antialunecare nu se utilizează surse suplimentare de energie (calorică, electrică, microunde);	13
- realizarea acoperirii antiuzură se face utilizând procedee simple, caracteristice oricărei operațiuni de vopsire (pensulare, rolare);	15
- compozitul poliuretanic obținut are aderență foarte bună la toate categoriile uzuale de suporturi utilizabile și utilizate în construcțiile civile: lemn, metal, beton, materiale ceramice, materiale ceramice glazurate, sticlă;	17
- realizarea acoperirii se poate efectua foarte ușor de o singură persoană;	19
- acoperirea este lavabilă prin procedee uzuale (apă + detergent), fără a-și pierde proprietățile tehnologice;	21
- în urma realizării acoperirii nu rezultă deșeuri, materiale sau substanțe periculoase ori ape reziduale.	23
<i>Obținerea nanocompozitului poliuretanic</i>	25
1. Etapa I. Obținerea polioliului nanomodificat	27
Componenta nanopoliolică se obține prin modificarea polioliului inițial cu aluminosilicat stratificat tip bentonită. Ulterior această componentă, astfel modificată, devine reactant în reacția de poliadiție cu un diizocianat, cu obținerea unei matrice poliuretanică nanocompozite.	29
S-a utilizat un polieterpoliol tip 3 (moleculă cu trei ramificații alifatic sintetizate cu pornire de la glicerină) - PETOL 36 3 BO - și cu masa moleculară ridicată 5000 UAM (ramificație alifatică lungă, 110...120 atomi). Acesta are o reactivitate moderată. Am optat pentru acest tip de polioli deoarece are o catenă hidrocarbonată lungă. Acest atribut îl face adecvat pentru realizarea ulterioară a unui nanocompozit poliuretanic. Bentonita de carieră a fost separată de impurități și ulterior a fost micronizată într-un mojar până la stadiul de pulbere. Cu această bentonită pulverizată s-a realizat un amestec 1/1 în părți gravimetrice cu polioli PETOL 36 3 BR. Amestecul s-a obținut într-un vas de laborator, sub o agitare energetică și continuă timp de 2 h. După obținere amestecul a fost lăsat în repaus timp de 48 h. S-a constatat, de asemenea, că umectarea bentonitei cu polioli a fost foarte bună. Cu ajutorul acestui amestec, după o prealabilă omogenizare s-au obținut alte amestecuri 2/100, 4/100, 6/100, 10/100 bentonita/PETOL 36 3 BO. Amestecurile 2%, 4%, 6%, 10% s-au obținut prin diluarea premixului inițial (50%) cu polioli pur. Din datele experimentale a rezultat că polioliul PETOL 36 3 BR poate îngloba intramolecular până la 6% proporții gravimetrice aluminosilicat stratificat tip montmorillonit. Polioliul astfel modificat s-a utilizat ulterior pentru obținerea poliuretanului nanocompozit reticulat.	31
Modificarea polioliului cu bentonită utilizând un preamestec constituie un element de noutate.	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 130245 B1

1 2. Etapa a II-a. Reticularea componentei nanopoliolice și obținerea *in situ* a acoperirii
antiuzură

3 Reacția de poliadiție dintre un diizocianat și un polioliol de tip 3 (PETOL 36 3BO) decurge
după schema de reacție prezentată în fig. 14.

5 În funcție de cantitatea de izocianat cu care va reacționa polioliolul, se obțin polimeri mai
slab sau mai puternic reticulați. Stoichiometric, pentru o reticulare completă se utilizează
7 3/2 moli izocianat raportat la un mol de polioliol 3. În realitate se adaugă o cantitate cu 12...15%
mai mare decât cea necesară din punct de vedere strict stoichiometric, pentru a compensa
9 eventualele pierderi de grupări izocianat ce realizează reacții de adiție intramoleculară sau care
polimerizează reciproc. Pentru reticulare s-a utilizat 4,4' diizocianatdifenilmetan. Acesta are
11 două grupări izocianat echivalente din punctul de vedere al reactivității, și viteza de reticulare
post dozare poate fi controlată mai riguros în vederea stabilirii tehnologiei de aplicare.

13 Reticularea compozitului se efectuează în două etape. Prima etapă are loc chiar în
timpul sintezei componentei poliolice nanomodificate, și se efectuează prin adăugarea în
15 compoziție a 20% din cantitatea stoichiometrică de izocianat necesară reticulării. Prin această
procedură se obține doar un prepolimer poliuretanic ce ulterior va fi reticulat cu cantitatea
17 rămasă de diizocianat, la care se adaugă un exces de 12...15% părți gravimetrice. Această
reticulare secundară se efectuează în momentul utilizării și realizării acoperirii.

19 Creșterea de viscozitate în urma dozării secundare de diizocianat în compoziția nano-
poliolică este prezentată în graficul de la fig. 15.

21 Din acest grafic se constată:

23 1. Nanocomponenta poliolică pe bază de PETOL 36 3 BO are o durată de prelucrare
(până la o valoare rezonabilă din punct de vedere tehnologic a viscozității de circa 6000 cP) de
circa 25 min.

25 2. Există o perioadă de inducție a reacției de circa 16 min din momentul adăugării izocia-
natului. Această perioadă de timp este suficientă pentru a da posibilitatea utilizării compoziției
27 într-o aplicație tehnologică.

29 3. Se identifică o perioadă de timp optimă din momentul adăugării reactivului de reticu-
lare pentru modificarea suprafeței cu elementul antiuzură. Viscositatea recepturii trebuie să fie
aleasă în așa fel încât să permită lipirea de suprafață a granulelor antiuzură, dar să nu permită
31 acestora scufundarea în masa recepturii și acoperirea lor ulterioară, întrucât efectul antiuzură
și antialunecare pe care-l generează ar dispărea. Acest interval s-a identificat a fi cel în care
33 viscozitatea amestecului începe să crească după perioada de inducție 16...22 min de la
începutul reacției de reticulare.

35 *Obținerea prepolimerului poliuretanic nanomodificat*

37 Polioliolul modificat polioliol/bentonită 6%, obținut în prealabil, s-a dozat pe o balanță de
laborator cu o precizie de 0,1 g.

39 Rășina de lipiciozitate se concasează astfel încât să se obțină un material cu o
granulație de 0,5...1 cm. Este contraindicat să se mărunțească rășina până la stadiul de pulbere
deoarece se prelungește nejustificat procedura de dizolvare.

41 Solventul organic se dozează tot gravimetric, utilizând un vas de laborator.

43 Izocianatul se dozează utilizând o fiolă de cântărire acoperită. Aceste materii prime se
introduc într-un vas de laborator prevăzut cu agitator. Ordinea introducerii materiilor prime în
vasul de reacție este următoarea:

45 - solventul organic;

47 - rășina;

47 - polieterpolioliolul nanomodificat;

47 - agentul de prereticulare 20% din cantitatea stoichiometrică de diizocianat.

RO 130245 B1

Toate aceste componente ale recepturii se adaugă sub agitare continuă.	1
Solventul organic, ce este și mediul de dispersie, se introduce de la început în vasul de reacție în cantitatea stabilită pentru a constitui dizolvantul pentru rășina de lipiciozitate, polieter și, de asemenea, modificator de viscozitate pentru nanoprepolimerul poliuretanic obținut. Trebuie avut în vedere ca la final să se obțină o soluție având conținut de substanță uscată de 48...50%.	3
După dizolvarea rășinii se adaugă polieterpoliolul nanomodificat.	7
Se continuă agitarea până la omogenizarea amestecului.	
Dizolvarea rășinii are loc după circa o oră. Omogenizarea amestecului rășină/poliol nanomodificat se efectuează în 30 min.	9
După circa 90 min de la începutul agitării se începe adăugarea cantității inițiale de diizocianat necesare sintezei prepolimerului poliuretanic nanomodificat. Această cantitate inițială de diizocianat nu trebuie să depășească 20% din cantitatea stoichiometrică pentru a nu induce procesul de polimerizare chiar în vasul de reacție. Adăugarea diizocianatului în vasul de reacție se face prin picurare în regim de 0,5 g/min. În general la un vas de 1 L adăugarea cantității necesare de izocianat se face în circa 60 min. După adăugarea ultimei porțiuni de diizocianat se mai continuă agitarea timp de 15 min.	11
Se verifică încă o dată viscozitatea amestecului. Solventul a fost dozat înainte de pornirea șarjei, știind că este necesar să se ajungă la un conținut de substanță uscată de circa 48...50%. Această cantitate se poate majora cu un surplus reprezentând 10...20% din cantitatea inițială, pentru a se regla viscozitatea amestecului.	13
	15
	17
Se verifică încă o dată viscozitatea amestecului. Solventul a fost dozat înainte de pornirea șarjei, știind că este necesar să se ajungă la un conținut de substanță uscată de circa 48...50%. Această cantitate se poate majora cu un surplus reprezentând 10...20% din cantitatea inițială, pentru a se regla viscozitatea amestecului.	19
	21
<i>Realizarea acoperirii</i>	
Înainte de aplicarea compozitului suprafața ce trebuie protejată trebuie curățată de praf, reziduuri chimice, impurități. Acoperirea se aplică numai pe suprafețe uscate. Pentru curățare se pot utiliza perii sau aer comprimat. Deoarece nanocompozitul are o foarte bună aderență la majoritatea tipurilor de materiale utilizate în construcții, suprafața pe care acesta se va depune nu necesită o prealabilă primerizare cu un agent de amorsare.	23
	25
	27
Pentru aplicare nanoprepolimerul obținut și stocat într-un recipient etanș, de un volum oarecare, este cântărit în vederea dozării elementului de reticulare. Elementul de reticulare este tot 4,4' diizocianatdifenilmetan, utilizat inițial pentru obținerea prepolimerului. Acesta se va adăuga în vasul de dozare într-o proporție de 15...20%. Această cantitate a rezultat din calculele stoichiometrice pentru un polioliol 3 cu masa moleculară de 5000 UAM, și, pentru ușurarea utilizării în condiții de lucru, s-a exprimat în procente raportate la masa de nanoprepolimer utilizat. Adăugarea se va face treptat într-un interval de timp de circa 2 min, pentru a se evita procesul de spumare datorită exotermicității reacției. Acest fenomen este mult diminuat ca urmare a procedurii tehnice de obținere inițială a unui prepolimer, și reducerii cantității de diizocianat necesară reticulării finale. În timpul adăugării diizocianatului agitarea amestecului trebuie să fie continuă și energică. După dozare materialul este gata pentru depunere. În funcție de modul de aplicare, se mai poate realiza o modificare de viscozitate cu solvent organic compatibil. Din acest moment timp de circa 30 min compozitul trebuie utilizat.	29
	31
	33
	35
	37
	39
Depunerea se efectuează prin procedee uzuale de vopsire: pensulare, rolare și pulverizare cu aer comprimat. După circa 15...20 min de la aplicare se adaugă elementul antiuzură. Alegerea momentului de adăugare a acestuia rezultă din studierea graficului în care este arătată variația viscozității în timp, după adăugarea în compoziție a agentului de reticulare. Compoziția trebuie să aibă o viscozitate adecvată, care să permită aderența fermă a granulelor de material antiuzură de masă polimerică, dar în același timp să nu permită scufundarea acestora în masa polimerică a acoperirii, anulând astfel proprietatea tehnologică antialunecare.	41
	43
	45
	47

RO 130245 B1

1 *Descrierea figurilor*

Fig. 1 - imagine la microscopul electronic a compozitului PU/bentonită.

Fig. 2 - variația durtății compozitului poliuretanic în funcție de aportul de aluminosilicat.

Fig. 3 - variația aderenței în funcție de conținutul elementului nano.

Fig. 4 - diagrama termogravimetrică pentru PU 36/6.

Fig. 5 - diagrama termogravimetrică pentru PU 36/4.

Fig. 6 - diagrama termogravimetrică pentru PU 36/0.

Fig. 7 - mecanismul reacției de poliadiție, cu rezultat obținerea unui polimer poliuretanic.

Fig. 8 - carborundum granule x 20.

Fig. 9 - carborundum granule x 80.

Fig. 10 - carborundum granule x 350.

Fig. 11 - corindon granule x 20.

Fig. 12 - corindon granule x 80.

Fig. 13 - corindon granule x 350.

Fig. 14 - mecanismul de reacție care conduce la obținerea unei macromolecule poliuretanic.

Fig. 15 - variația viscozității (cPx100) pe parcursul determinării PETOL 36 3BO/MDI.

Fig. 16 - acoperire antiuzură cu SiO_2 care protejează o pardoseală de marmură.

Fig. 17 - acoperire antiuzură Al_2O_3 care protejează o pardoseală de marmură.

Se prezintă în continuare un exemplu nelimitativ de realizare a invenției, în legătură cu figurile.

Exemplu

Prepolimerul cu structura poliuretanică se sintetizează într-un vas de reacție prevăzut cu agitator. Inițial în vasul de reacție se introduce rășina - tip colofoniu esterificat - mărunțită sub formă de granule de dimensiuni 5...10 mm, împreună cu solventul organic, în cantitățile corespunzătoare recepturilor. După un timp de circa 60 min, în vasul de reacție se adaugă 100 g de polioliol nanomodificat cu 6% bentonită. Adăugarea se face treptat, sub agitare continuă. Agitarea se păstrează până la omogenizarea amestecului solvent/rășină/polioliol nanomodificat. După circa 30 min omogenizarea este completă. Când s-a realizat omogenizarea completă a amestecului, se începe introducerea diizocianatului simetric 20% din cantitatea stoichiometrică pentru realizarea prepolimerului poliuretanic nanomodificat. Adăugarea acestei componente se face prin picurare, utilizând un dispozitiv adecvat, în amestecul inițial sub agitare continuă. Adăugarea diizocianatului în compoziție se face în circa 1 h. După adăugarea ultimei porțiuni din diizocianatul necesar obținerii prepolimerului, se mai continuă agitarea amestecului rezultat circa 15 min. După terminarea sintezei, prepolimerul se ambalează în recipiente etanșe, ferite de umezeala atmosferică.

Pentru depunerea acoperirii pe suport se procedează în modul următor:

Suportul (metal, lemn, ceramică, beton, granit, marmură) se curăță de praf, impurități și de umezeală (este absolut necesar ca suportul, înaintea depunerii compozitului, să fie perfect uscat). După curățarea mecanică, suportul se degresează cu un solvent organic. Degresarea are rolul de a spori aderența acoperirii. După uscarea solventului se poate trece la acoperire.

În prepolimerul sintetizat inițial se adaugă cantitatea necesară de diizocianat simetric - restul de 80% din cantitatea stoichiometrică plus un surplus de circa 10...12%, exprimat în procente gravimetrice, raportat la cantitatea de polioliol nanomodificat - treptat și sub agitare continuă, pentru a se evita "ambalarea" reacției, care este exotermă, și spumarea amestecului în vasul de prepolimer. Adăugarea cantității finale de diizocianat simetric se face în circa 2...3 min. După adăugarea cantității finale de diizocianat se lasă amestecul circa 1...2 min, pentru inițierea reacției de poliadiție (reticulare), și se poate trece la utilizarea acestuia. Timpul de

RO 130245 B1

utilizare este de circa 30 min de la momentul începerii adăugării cantității finale de diizocianat.	1
Amestecul gata de utilizat poate fi depus prin pensulare, rolare sau prin pulverizare. În cazul pulverizării, se poate modifica viscozitatea amestecului prin adăugarea unei cantități de solvent	3
- de același fel cu cel utilizat la sinteză. După 30 min de la momentul adăugării primei cantități de diizocianat simetric, viscozitatea amestecului crește foarte mult și, în scurt timp, are loc	5
solidificarea acestuia, ca urmare a reticulării. Este absolut necesar să se țină cont de acest aspect, și amestecul să se utilizeze în porțiuni, pentru a nu bloca vasul de stocare și/sau	7
dispozitivele de aplicare ca urmare a solidificării.	
După pregătirea prepolimerului pentru depunere, prin adăugarea cantității necesare de diizocianat simetric, se trece la depunerea efectivă a acestuia pe suport. Depunerea se face	9
astfel încât să se realizeze o așezare omogenă în ceea ce privește grosimea stratului depus,	11
utilizând dispozitive de aplicare caracteristice. Pensularea se utilizează mai ales atunci când	
suprafețele de protejat sunt de dimensiuni reduse (1...2 m), deoarece prin pensulare nu se	13
poate realiza o calitate bună a acoperirii pe suprafețe mai mari. În cazul unor suprafețe mai mari	
se utilizează rolarea sau pulverizarea, cu precizarea că trebuie ținut cont de timpul maxim de	15
utilizare a amestecului, pentru a nu bloca dispozitivele de depunere. Cantitatea de acoperire	
depusă, raportată la unitatea de suprafață, este de circa 200...350 g/m ² substanță uscată.	17
După ce o suprafață a fost acoperită cu materialul compozit, la circa 10 min de la începerea adăugării cantității finale de diizocianat, se depune pe suprafața acoperirii elemental	19
extradur antiuzură. Depunerea acestei componente nu trebuie făcută mai târziu de 14...15 min	
de la începerea adăugării diizocianatului, deoarece viscozitatea amestecului nu mai permite o	21
aderență adecvată a granulelor de material extradur la suprafața compozitului. Depunerea se	
face utilizând un dispozitiv tip sită vibratoare, cu dimensiunea ochiurilor corespunzătoare, și	23
trebuie făcută astfel încât să se realizeze o dispunere uniformă a acestuia pe suprafața	
acoperirii.	25
Acoperirea astfel realizată (fig. 16-17) are o aderență foarte bună la toate categoriile de suporturi uzuale, permite curățarea cu ajutorul apei și detergenților, și asigură o durată de	27
utilizare suficientă.	

RO 130245 B1

Revendicări

1

3

1. Material de acoperire cu structură poliuretanică nanocompozită, incluzând o umplutură anorganică de tip aluminosilicat, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un poliolpolieter cu masă moleculară 5000 UAM și catenă alifatică de 110...120 atomi, modificat cu aluminosilicat de tip montmorillonit în proporție de până la 6%, raportat la cantitatea de poliol, și 4, 4-diizocianatdifenilmetan, în exces de 12...15% față de cantitatea stoichiometrică, la care se adaugă o rășină de lipiciozitate uzuală, și un agent antiuzură uzual, sub formă de granule de 0,5...0,65 mm.

9

11

2. Procedeu de obținere a unui material de acoperire definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, are loc, modificarea poliolpolieterului cu montmorillonit în proporție de până la 6% raportat la cantitatea de poliol, urmată de reticularea prepolimerului obținut cu o cantitate de 20% din cantitatea totală de 4, 4-diizocianat difenilmetan, sub agitare și prin picurare timp de 60 min, în prezență de toluen, ca solvent dozat, astfel încât în final să se ajungă la un conținut de substanță uscată variind între 40 și 50%, urmând ca reticularea finală să se realizeze în momentul depunerii acoperirii, prin adăugarea restului de izocianat în vasul de dozare, peste nano-prepolimerul format, sub agitare continuă, pentru ca depunerea compozitului să se realizeze în maximum 30 min de la încheierea reacției, urmată de depunerea agentului antiuzură prin sitare pe suprafața acoperită.

13

15

17

19

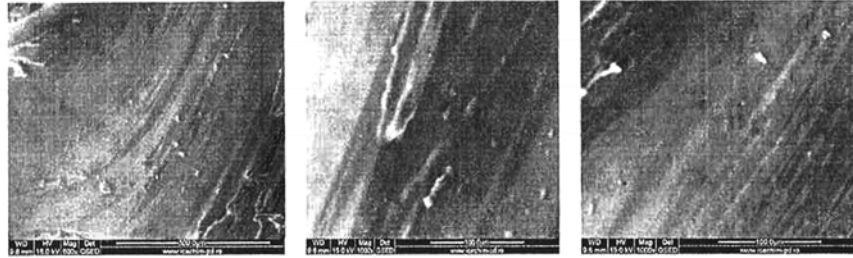


Fig. 1

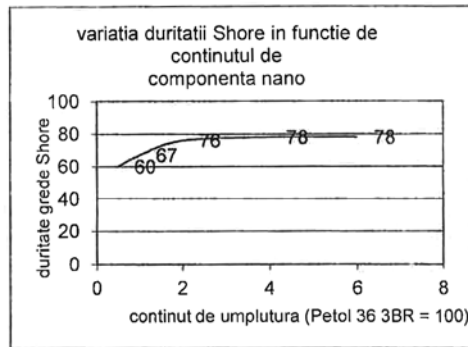


Fig. 2

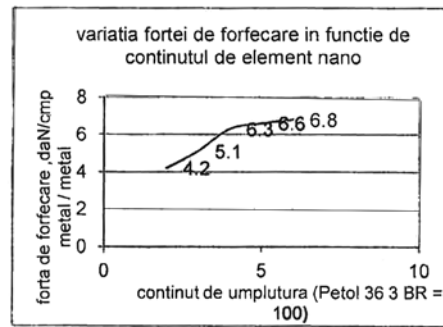


Fig. 3

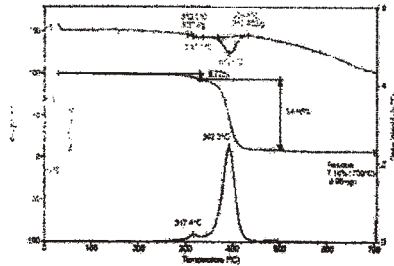


Fig. 4

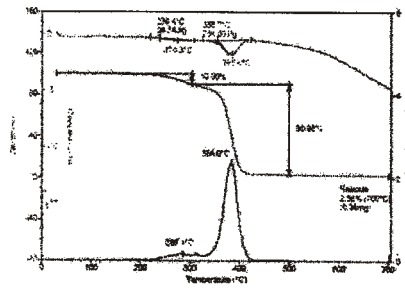


Fig. 5

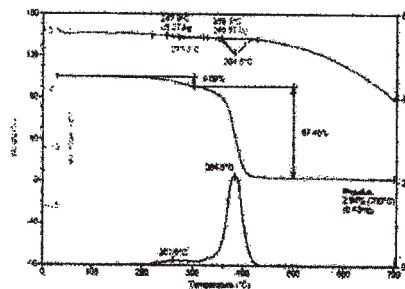


Fig. 6

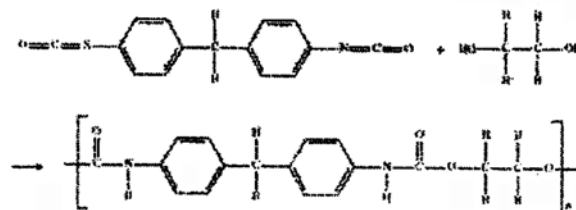


Fig. 7



Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

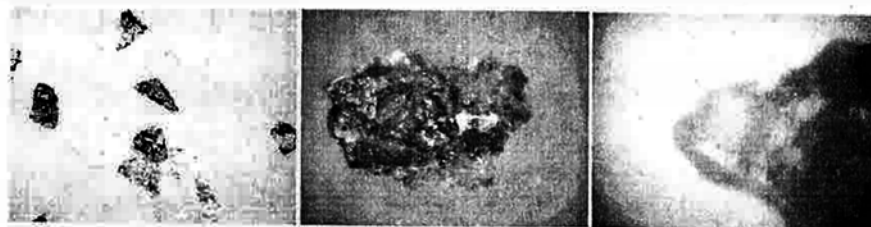
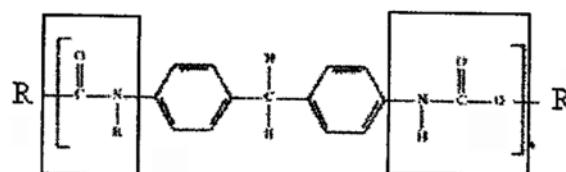


Fig. 11

Fig. 12

Fig. 13



R = radicali organici oarecare

Fig. 14

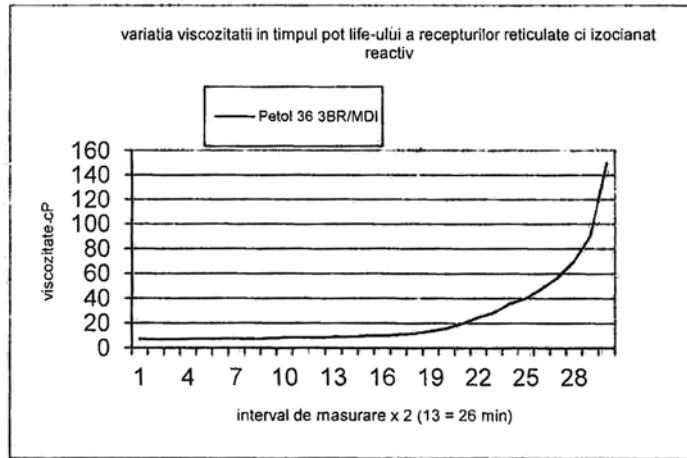


Fig. 15



Fig. 16



Fig. 17

