



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00853

(22) Data de depozit: 18.11.2013

(41) Data publicării cererii:
29.05.2015 BOPI nr. 5/2015

(71) Solicitant:
• 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

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

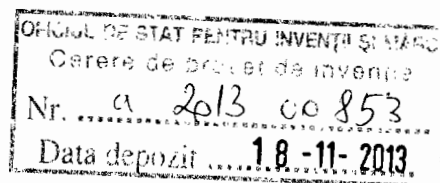
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material nanocompozit pe structură poliuretanică cu proprietăți antiuzură și antialunecare, folosit pentru mărirea aderenței suprafețelor cu trafic pietonal intens, din industria construcțiilor civile și industriale, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul nanocompozit, conform invenției, este constituit dintr-un polieterpoliol PETOL 36 3 BO, modificat la nivel nanometric cu un aluminosilicat din clasa bentonitei în proporție de 6% părți gravimetrice, 20 părți reticulant, respectiv, 100 părți gravimetrice componentă poliolică, un diizocianat cu grupări izocianat echivalente din punct de vedere al reactivității chimice, o rășină de lipiciozitate care să-i confere aderență pentru toate tipurile de materiale utilizate în

construcțiile civile și industriale, fără a fi nevoie de primeri și materiale extradure SiO_2 și Al_2O_3 . Procedeu conform invenției constă, într-o primă etapă, în obținerea polioliolpolieterului nanomodificat dintr-un polioliol inițial PETOL 36 3 BO, cu aluminosilicat stratificat tip bentonită, urmat de etapa a doua, când are loc reticularea componentei nanopoliolice dintr-o reacție de poliadiție, prin utilizarea a 4,4 diizocianatdifenilmetan și amestecarea componentelor sub agitare continuă timp de 90 min, cu adăugare ulterioară de diizocianat, prin picurarea unei cantități de 0,5 g/min timp de 60 min.

Revendicări: 3
Figuri: 17





DESCRIEREA INVENTIEI

ACOPERIRE CU PROPRIETATI ANTIUZURA SI ANTIALUNECARE CU STRUCTURA POLIURETANICA NANOCOMPOZITA SI PROCEDEUL SAU DE OBTINERE

Inventia se refera la un material poliuretanic cu proprietati antiuzura si are aplicabilitate in industria constructiilor civile si industriale, reabilitarea pasajelor pietonale precum si a locurilor unde exista trafic pietonal intens.

In conditii de iarna sau de umectare in urma proceselor de spalare/igienizare anumite suprafete – mai ales cele lucioase (mozaic, ceramic glazurata) devin extrem de alunecoase si implicit deosebit de periculoase pentru persoanele care le traverseaza datorita scaderii coeficientului de frecare.

Inventia consta dintr-un material polimeric poliuretanic modificat, astfel incat sa asigure aderența, pentru a se evita pierderea echilibrului persoanelor, in conditiile in care o suprafata devine extrem de alunecoasa (resturi de zapada, apa, detergent) precum si pentru a avea o rezistenta la abraziune ceea ce contribuie la durata de functionare suficient de indelungata pentru a fi rentabile din punct de vedere economic

Materialul, o pelicula de protectie este un compozit polimeric reticulabil aflat initial in stare lichida si care se depune pe suprafata uscata prin procedee obisnuite (pensulare, rolare, pulverizare). Matricea polimerica – este pe structura poliuretanică si este reticulata tridimensional pentru rezistenta mecanica – modificata cu diferite elemente active care confera proprietatile dorite.

Compozitul de protectie utilizat are un dublu rol :

- rol de protectie la alunecare in conditiile in care o suprafata devine alunecoasa;
- rol de protectie la uzura prin abraziune ca urmare a componentelor cu rezistenta la uzura..

Rolul de protectie la alunecare se realizeaza prin modificarea suprafetei peliculei de compozit poliuretanic depusa pe suport, cu un material extradur granulat.

Rolul de protectie la abraziune se realizeaza prin modificarea matricei poliuretanică cu un element nano si un element micro obtinandu-se astfel un compozit poliuretanic cu proprietati mecanice imbunatatite, cu rezistenta marita la uzura.

Exista acoperiri pentru podele cu un trafic pedestru intens (in special podele mijloace de transport) dar acestea sunt prefabricate (nu sunt obtinute la fata locului) si se livreaza sub forma unei folii rolate din care se debiteaza suprafete de dimensiunile dorite. Materialul din care sunt obtinute aceste covoare este unul termoplastic. Apoi formatele debitate se aplica pe suprafatele ce urmeaza a fi protejate iar pentru ancorare se utilizeaza un adeziv. Covoarele antiuzura din aceasta categorie au dezavantajul ca nu pot fi folosite decat pe suprafete cu geometrie simpla (plana sau cel mult putin curbata) datorita compozitiei – continut anorganic de umplutura (sarjare) ridicat din matricea polimerica). Continutul ridicat de sarja din compozitie confera covorului o buna rezistenta la abraziune dar are marele dezavantaj in cazul unei eventuale aplicari pe o suprafata cu geometrie mai complicata, care presupune flexari cu amplitudine ridicata (ex trepte scari) sa induca fisuri si in final dupa o utilizare relativ scurta distrugerea covorului datorate diminuarii elasticitatii matricei polimerice.



Matricea polimerica suport este de structura poliuretanică. Aceasta se obține printr-o reacție de poliaditivitate dintre un polieterpoliol cu masă moleculară 5000 UAM în care inițial s-a dispersat la nivel molecular un aluminosilicat stratificat (Philosilicat) și cu un diizocianat.

Dispersia silicatlui 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% parti gravimetrice. Peste acest procent polioliul nu mai poate dispersa silicat și apare reziduu solid la dizolvare.

Silicatul utilizat în realizarea invenției a fost bentonita naturală.

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

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

Un poliuretan este o macromoleculă construită în situ printr-o poliaditivitate succesivă la o grupare nesaturată de izocianat a unui hidrogen acid cu formare a unui ester de acid carbamic substituit (uretan). Utilizarea unui diizocianat da posibilitatea creșterii în continuare a lanțului organic și ajungerea la nivel de macromoleculă.

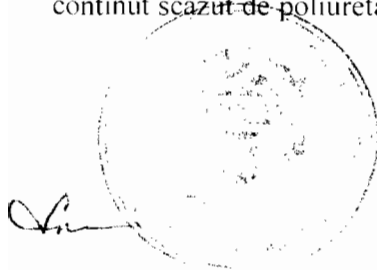
U.S. Patent Application Publication No. US/2009/0029110 prezintă un material de brevet de invenție în care este obținută o acoperire antiuzură și decorativă totodată. Aceasta se obține prin suprapunerea în interiorul unei instalații a unor benzi (fisi) prefabricate din materiale polimerice. Stratul superior al acestui ansamblu este modificat astfel încât să posedă proprietăți antiabraziune și rezistență la condiții atmosferice stratul intermediar este o plasă care are și rol de ranforsare iar stratul al treilea este un strat care asigură o bună aderență la suportul pe care este depus. Materialul polimeric de bază este PVC-ul 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 propusă de prezenta cerere de brevet prezintă o serie de avantaje față de **U.S. Patent Application Publication No. US/2009/0029110**. Astfel materialul propus nu este unul stratificat alcătuit din mai multe categorii de materiale, nu este un material termoplastice care ar presupune consumuri substanțiale de energie la obținere și la asamblare, se poate obține chiar la fața locului prin amestecarea simplă a două substanțe într-o proporție stabilită în prealabil, se poate utiliza pe o multitudine de substraturi : lemn, metal, ceramic -- fără a se utiliza primeri, se poate utiliza pe suprafețe cu geometrii complicate.

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

United States Patent 8,293,812, October 23, 2012 "Polymer composite" Prezintă un material nanocompozit termoplastice obținut prin dispersarea într-un polimer gazdă a unei nanopulberi. Polimerul gazdă a fost un termoplastice cu structura poliuretanică și a fost selectat dintr-un grup de materiale polimerice. Materialul obținut este termoplastice și prezintă ca urmare a modificărilor cu nanopulberi creșteri ale valorilor unor proprietăți mecanice de până la 15 %. Materialul obținut prin modificarea poliuretanului cu un filosilicat reprezintă caracteristica esențială de bază și generează de asemenea creșteri ale valorilor proprietăților mecanice.

United States Patent 8,178,167 May 15, 2012 descrie o invenție în urma căreia s-a obținut un material de acoperire pentru suprafețe interioare având la bază un polimer ce are conținut scăzut de poliuretan modificat, având grupuri izocianat terminale cu reticulare la aer.



Acesta se utilizeaza pentru acoperiri la interior. Inventia nu precizeaza ca ar avea proprietati antiuzura si/sau antialunecare. Spre deosebire de acest material nanocompozitul poliuretanic obtinut ce care reprezinta subiectul prezentei cereri de brevet de inventie, se poate utiliza si la exterior – deoarece prezinta rezistenta UV, iar prin modificarea suprafetei dupa depunere acestuia pe suportul de protejat cu material antiuzura va capata proprietati antiuzura si antialunecare.

United States Patent 5,403,394, April 4, 1995 “Self-leveling floor coating material”

Prezinta o inventie referitoare la o acoperire de podea autonivelanta pe baza de rasina melamin formaldehidica modificata. Aceasta se utilizeaza ca aditiv in materialele de constructie in proportie de 18 / 3000 parti gravimetrice. Brevetul nu precizeaza daca materialul obtinut ulterior are sau nu proprietati antiuzura si daca va fi ulterior acoperit cu un alt material. Dezavantaj se fisureaza la socuri si in urma caderilor.

Structura lamelar / stratificata a montmorillonitului permite autoconstruirea macromoleculi de poliuretan printre straturile succesive, precum si inglobarea acestora in urma cresterii macromoleculi de poliuretan. Se obtine in final – dupa reticulare o retea polimerica interpenetranta poliuretan/aluminosilicat. Existenta gruparilor OH in structura montmorillonitului va conduce in plus si la realizarea unor legaturi chimice intre macromolecula organica si nanoumplutura. In final se obtine un compozit la nivel nanometric legat nu numai prin forte fizice ci si prin legaturi chimice nanoumplutura/macromolecula. Aceste attribute ale matricei poliuretanic s-au demonstrat si cu ajutorul imaginilor obtinute prin microscopie electronica prezentate in fig.1

Continutul gravimetric de aluminosilicat in matricea poliuretanic a fost de max 6 % parti gravimetrice raportate la masa de polioliol. Peste acest procent polioliolul care reprezinta elemental primordial al realizarii matricei poliuretanic nu mai inglobeaza la nivel molecular aluminosilicat. Excesul de aluminosilicat precipita si nu mai are nici un fel de contributie in modificarea proprietatilor fizice si de stabilitate ale matricei

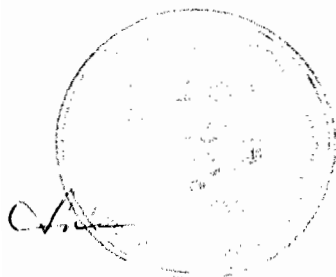
Ca urmare a nanomodificarii matricei poliuretanic cu aluminosilicat stratificat se constata o crestere semnificativa a duritatii compozitului dupa cum se observa din graficul prezentat la fig 2. Duritatea creste de la o valoare de 60° Shore pana la o valoare de 78° Shore in functie de aportul de aluminosilicat

Studiul referitor la variatia duritatii nanocompozitului s-a efectuat la grade de reticulare identice.

Nanomodificarea matricei poliuretanic conduce si la cresterea aderenței acesteia la suporturi diverse. Avand in vedere ca aceste compozitii urmeaza a fi utilizate ca acoperiri pentru podele s-a optat pentru verificarea aderențelor pe suport mineral (compozitie chimica asemanatoare cu a betonului pentru pardoseli).

S-a efectuat determinarea valorilor de aderența la un suport prin verificarea fortelor de forfecare la rupere a unor epruvete suprapuse. In fig 3 se arata variatia fortei de forfecare pentru compozite poliuretanic in functie de continutul de aluminosilicat (componenta nano)

Nanomodificarea matricei poliuretanic conduce si la marirea stabilitatii termice a acesteia. In fig. 4,5, si 6 sunt prezentate diagramele termogravimetrice ale compozitiilor cu 4 respectiv 6 % element nano in compozitie, in care se observa comparabil cu un material nemodificat translatarea catre valori mai ridicate de temperatura a curbelor de descompunere termica 317° C. 286°C fata de 260°C pentru receptura nemodificata.



Din aceste diagrame se constata ca matricea nanocompozita poliuretanică prezinta o mare stabilitate. Primele probleme legate de degradarea acesteia apar în jurul valorii de 317 ° C pentru compozitia PU 36 / 6 respectiv 286 ° C pentru compozitia PU 36 / 4. Pentru comparatie este prezentata în Fig 6. comportarea unei compozitii PU fara element nano

Din aceasta diagrama se constata ca problemele legate de degradarea termica apar mult mai devreme – în jurul valorii de 260 ° C.

RECEPTURI

În urma cercetarilor efectuate s-a determinat ca receptura optima pentru matricea poliuretanică pentru covor antiuzura si antialunecare este pe baza de Polioli PETOL 36 3 BO, modificat cu element nano – respectiv bentonita – într-o proportie de 6/100 parti gravimetrice raportate la 100 parti gravimetrice de polioli. Componenta poliolica astfel modificata este reticulata cu 4,4-diizocianatdifenilmetan (MDI) într-o proportie de 20 parti gravimetrice reticulant raportat la 100 parti gravimetrice componenta poliolica modificata. Reticularia se efectueaza în doua etape. Prima etapa a reticularii are loc la sinteza componentei poliolice nanomodificata prin adaugarea în compozitia componentei poliolice a unei prime parti de diizocianat – 2/5 parti gravimetrice din cantitatea stoichiometric necesara reticularii poliolului. Restul de diizocianat pana la cantitatea stoichiometric necesara plus un exces de 12-15 % raportat la polioli în parti gravimetrice se adauga în momentul utilizarii compozitului pentru obtinerea acoperirii.

Tabel 1 Recepturi acoperire

Reteta / Componente	PU 36 2	PU 36 4	PU 36 6	PU 36 10
Polieter-polioli PETOL 36 3 BO	100	100	100	100
Colofoniu Esterificat	20	20	20	20
Bentonita	2	4	6	10
MDI	20	20	20	20
	4+16	4+16	4+16	4+16
Toluen, Xilen	140	140	140	140
Agent antiuzura (granule cu fractie granulometrica 0,5-0,65 mm), g /m.²	30	30	30	30



MECANISMUL CHIMIC CE A STAT LA BAZA REALIZARII INVENTIEI

Mecanismul chimic ce sta la baza realizarii inventiei se bazeaza pe structura spatiala a moleculelor ce intra in reactie.

Chimismul reactiei de poliaditie

O grupare uretan se obtine prin reactia unei grupe izocianat $-N=C=O$ cu o grupare hidroxil $-OH$. Poliuretanii se obtin printr-o reactie de poliaditie dintre un polialcool (poliol) si un poliizocianat in prezenta unui catalizator si a altor aditivi. Poliizocianatul este un compus organic care are in molecula un numar mai mare sau egal cu doua de grupari izocianat. Acest lucru este absolut necesar pentru continuarea reactiei de poliaditie si marirea catenei macromoleculei de poliuretan. De asemenea si polioliul este un compus organic care are in molecula sa un numar egal sau mai mare decat doua grupari $-OH$ din aceleasi motive. Daca unul din cei doi coreactanti ar avea doar o grupare reactiva in molecula sa reactia s-ar intrerupe dupa prima interactiune izocianat - hidroxil cu formarea unei molecule obisnuite de uretan. Astfel produsul de reactie este o macrocatena continand ca legaturi grupai uretan. $-(RNHCOOR')_n$.

Componenta poliolica

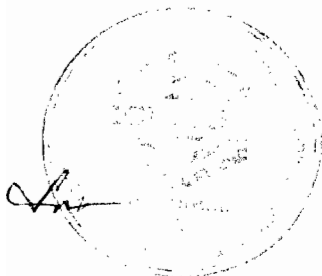
Componenta poliolica utilizata pentru sinteza macrocatenei poliuretanic care ulterior va fi modificata in vederea obtinerii nanocompozitului a fost polieterpoliolul tip PETOL 36 - 3BO

Se utilizeaza un polieterpoliol cu grupari putin reactive tip BR pentru a oferi nanocompozitului la aplicarea acestuia pe suport un "pot -life" (timp de prelucrare) mai indelungat pentru a da la dispozitia operatorului un timp mai indelungat in care acesta sa pregateasca si sa depuna compozitul pe suport. In cazul in care s-ar utiliza un polioliol cu grupari $-OH$ primar deci mai reactiv timpul de reticulare deci si timpul avut la dispozitie de operator pentru a efectua acoperirea ar fi scurt si ar determina fie o calitate slaba a acoperirii fie pierderi de material si/sau deteriorari sau chiar compromiterea dispozitivelor de depunere datorate reticularii premature.

Componenta nano

Studiile preliminare au condus la concluzia ca adecvat scopului pentru a obtine nonocompozite cu matrice poliuretanic este un aluminosilicat cu o structura lamelara. Acest aluminosilicat cu denumirea montmorillonit este elementul component majoritar 65-70 % dintr-o argila exploatabila din cariere denumita bentonita.

Elementul de noutate este alegerea montmorilonitului pentru obtinerea nanocompozitului poliuretanic. Acesta are in molecula sa grupari $-OH$ in pozitii neimpiedicate steric care reactioneaza la fel ca si gruparile $-OH$ ale polioliolului cu diizocianatul in timpul procesului de reticulare. Prezenta acestor grupari face montmorilonitul compatibil cu polioliolul - care inglobeaza la nivel molecular 5 % parti gravimetrice - si determina in urma reticularii finale obtinerea unor retele polimerice interpenetrante poliuretan/ silicat ca urmare a realizarii unor legaturi chimice intre macromolecula organica si nanoumplutura. In final se obtine un compozit la nivel nanometric legat nu numai prin forte fizice ci si prin legaturi chimice nanoumplutura/macromolecula.



Componente strat rezistent la uzura

Stratul de uzura al unei acoperiri este acea portiune care vine in contact nemijlocit cu actiunea directa a factorilor distructivi. Compozitul poliuretanic are o serie de proprietati fizice care-l fac adecvat pentru actiuni normale: elasticitate, tenacitate, dar in acelasi timp nu are o duritate superficiala suficienta pentru a fi rezistent la actiunea unor forte tangential – respective la abraziune. O pardoseala poliuretanică fara un strat de uzura modificat corespunzator nu ar rezista conditiilor de exploatare.

Solutia la aceasta problema tehnologica o reprezinta modificarea suprafetei pardoselii, prin realizarea unui asa numit strat de uzura care consta in includerea in portiunea superficiala pe o adancime de 1-2 mm a unor granule de materiale extradure SiO_2 , Al_2O_3 . Componenta ce determina rezistenta la uzura/abraziune si determina caracterul antialunecare al acoperirii se adauga acoperirii dupa ce aceasta a fost depusa pe suport prin procedee tehnice caracteristice (pensulare, rolare, pulverizare), cu ajutorul unei site vibratoare, cu dimensiuni ale ochiurilor adecvate granulatiei, la un moment optim ales dupa depunerea compozitului. Momentul modificarii suprafetei cu elementul antiuzura este ales astfel incat granulele de material extradur sa nu se scufunde in masa materialului si in acelasi timp pelicula de nanocompozit sa asigure o buna aderenta pentru ancorarea granulelor de material extradur. Elementul de noutate consta in modificarea unui peliculogen aplicat prin procedee tehnice obisnuite cu material extradur astfel incat sa se obtina o acoperire antialunecare si antiuzura.

S-a utilizat un sortiment de carborund cu granulatie de 0,7 mm. Granulele de carborund se prezinta sub forma unor granule de culoare neagra argintie cu muchii ascutite (fig. 8, 9, 10).

De asemenea s-a utilizat un sortiment de electrocorindon, care se prezinta sub forma unor granule de culoare gri care la microscop apar ca fiind transparente, cu muchii rotunjite. Granulatia este de asemenea 0,7 mm. Ca dimensiune este comparabil cu carborundul. (fig. 11, 12, 13)

Aceasta solutie tehnica este aplicata numai in cazul covoarelor antiuzura fabricate din material polimeric termoplastice (PVC) pentru mijloacele de transport in comun.

Avantajele solutiei tehnice sunt urmatoarele:

1. solutie simpla si usor de aplicat;
2. pentru realizarea unei acoperiri antiuzura si antialunecare nu se utilizeaza surse suplimentare de energie (calorica, electrica, microunde);
3. realizarea acoperirii antiuzura se face utilizand procedee simple, caracteristice oricarei operatiuni de vopsire (pensulare, rolare);
4. compozitul poliuretanic obtinut are aderenta foarte buna la toate categoriile uzuale de suporturi utilizabile si utilizate in constructiile civile : lemn, metal, beton, materiale ceramice, materiale ceramic glazurate, sticla;
5. realizarea acoperirii se poate efectua foarte usor de o singura persoana;
6. acoperirea este lavabila prin procedee uzuale (apa+detergent) fara a-si pierde proprietatile tehnologice;
7. in urma realizarii acoperirii nu rezulta deseuri, materiale sau substante periculoase sau ape reziduale.



OBTINEREA NANOCOMPOZITULUI POLIURETANIC:

1. Etapa I – obtinerea polioliului nanomodificat.

Componenta nanopoliolica se obtine prin modificarea polioliului initial cu aluminosilicat stratificat tip bentonita. Ulterior aceasta componenta, astfel modificata, devine reactant in reactia de poliaditie cu un diizocianat cu obtinerea unei matrice poliuretanic nanocompozite.

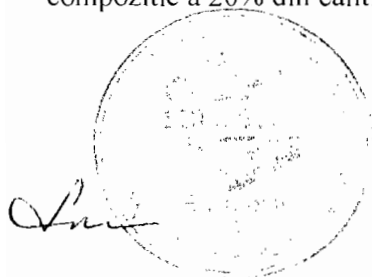
Astfel am utilizat un polieterpoliol tip 3 (molecula cu trei ramificatii alifatic sintetizat cu pornire de la glicerina) – PETOL 36 3 BO – si cu masa moleculara ridicata 5000 UAM (ramificatie alifatica lunga-110-120 atomi). Acesta are o reactivitate moderata. Am optat pentru acest tip de polioli deoarece are o catena hidrocarbonata lunga. Acest atribut il face adecvat pentru realizarea ulterioara a unui nanocompozitului poliuretanic. Bentonita de cariera a fost separata de impuritati si ulterior a fost micronizata intr-un mojar pana la stadiul de pulbere. Cu acesta bentonita pulverizata s-a realizat un amestec 1/1 in parti gravimetrice cu polioli PETOL 36 3 BR. Amestecul s-a obtinut intr-un vas de laborator sub o agitatie energica si continua timp de 2 ore. Dupa obtinere amestecul a fost lasat in repaus timp de 48 de ore.. S-a constatat deasemenea ca umectarea bentonitei cu polioli a fost foarte buna. Cu ajutorul acestui amestec dupa o prealabila omogenizare s-au obtinut alte amestecuri 2/100, 4/100, 6/100, 10/100 bentonita/PETOL 36 3 BO. Amestecurile 2%, 4%, 6 %, 10 % s-au obtinut prin diluarea premixului initial (50 %) cu polioli pur. Din datele experimentale rezulta ca polioliul PETOL 36 3 BR. poate ingloba intramolecular pana la 6 % proportii gravimetrice aluminosilicat stratificat tip montmorillonit. Polioliul astfel modificat s-a utilizat ulterior pentru obtinerea poliuretanului nanocompozit reticulat. Modificarea polioliului cu bentonita utilizand un preamestec constituie un element de noutate.

Etapa a II-a Reticularea **componentei nanopoliolice** si obtinerea “in situ” a acoperirii antiuzura.

Reactia de poliaditie dintre un diizocianat si un polioli de tip 3 (PETOL 36 3BO) decurge dupa schema de reactie prezentata in fig.14:

In functie de cantitatea de izocianat cu care va reactiona polioliul se obtin polimeri mai slab sau mai puternic reticulati. Stoechiometric pentru o reticulare completa se utilizeaza 3/2 moli izocianat raportat la un mol de polioli 3. In realitate se adauga o cantitate cu 12-15 % mai mare decat cea necesara din punct de vedere strict stoechiometric pentru a compensa eventualele pierderi de grupari izocianat care realizeaza reactii de aditie intramoleculara sau care polimerizeaza reciproc. Pentru reticulare s-a utilizat **4,4’ diizocianatdifenilmetan**. **Acesta** are doua grupari izocianat echivalente din punctul de vedere al reactivitatii si viteza de reticulare post dozare poate fi controlata mai riguros in vederea stabilirii tehnologiei de aplicare.

Reticularea compozitului se efectueaza in doua etape. Prima etapa are loc chiar in timpul sintezei componentei poliolice nanomodificate si se efectueaza prin adaugarea in compozitie a 20% din cantitatea stoechiometrica de izocianat necesara reticularii. Prin aceasta



procedura se obtine doar un prepolimer poliuretanic care ulterior va fi reticulat cu cantitatea ramasa de diizocianat la care se adauga un exces de 12-15% parti gravimetrice. Aceasta reticulare secundara se efectueaza in momentul utilizarii si realizarii acoperirii.

Cresterea de viscozitate in urma dozarii secundare de diizocianat in compozitia nanopoliolica este prezentata in graficul de la fig:15.

Din acest grafic se constata:

1. Nanocomponenta poliolica pe baza de PETOL 36 3 BO are o durata de prelucrare (pana la o valoare rezonabila din punct de vedere tehnologic a viscozitatii cca. 6000 cP) de cca 25 min

2.Exista o perioada de inductie a reactiei de cca 16 min din momentul adaugarii izocianatului. Aceasta perioada de timp este suficienta pentru a da posibilitatea utilizarii compozitiei intr-o aplicatie tehnologica.

3.Se identifica o perioada de timp optima din momentul adaugarii reactivului de reticulare pentru modificarea suprafetei cu elementul antiuzura. Viscozitatea recepturii trebuie sa fie aleasa in asa fel incat sa permita lipirea de suprafata a granulelor antiuzura dar sa nu permita acestora scufundarea in masa recepturii si acoperirea lor ulterioara intrucat efectul antiuzura si antialunecare pe care-l genereaza ar disparea. Acest interval s-a identificat a fi cel in care viscozitatea amestecului incepe sa creasca dupa perioada de inductie – 16 – 22 min de la inceputul reactiei de reticulare.

Obtinerea prepolimerului poliuretanic nanomodificat

Poliolul modificat poliol/bentonita 6% obtinut in prealabil s-a dozat pe o balanta de laborator cu o precizie de 0,1 g.

Rasina de lipiciozitate se concaseaza astfel incat sa se obtina un material cu o granulatie 0,5 – 1 cm. Este contraindicat sa se marunteasca rasina pana la stadiul de pulbere deoarece se prelungeste nejustificat procedura de dizolvare.

Solventul organic se dozeaza tot gravimetric utilizand un vas de laborator.

Izocianatul se dozeaza utilizand o fiola de cantarire acoperita.

Aceste materii prime se introduc intr-un vas de laborator prevazut cu agitator. Ordinea introducerii materiilor prime in vasul de reactie este urmatoarea:

Solventul organic;

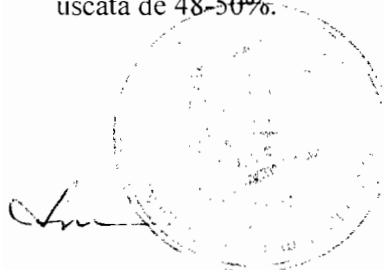
Răsina ;

Polieterpolioli nanomodificat

Agentul de prereticulare – 20 % din cantitatea stoechiometrica de diizocianat.

Toate aceste componente ale recepturii se adauga sub agitare continua.

Solventul organic, care este si mediul de dispersie, se introduce de la început în vasul de reactie în cantitatea stabilită pentru a constitui dizolvantul pentru răsina de lipiciozitate, polieter si de asemenea modificator de viscozitate pentru nanoprepolimerul poliuretanic obtinut. Trebuie avut in vedere ca la final sa se obtina o solutie avand continut de substanta uscata de 48-50%.



După dizolvarea răsinii se adauga polieterpoliolul nanomodificat.

Se continua agitarea pînă la omogenizarea amestecului.

Dizolvarea rasinii are loc dupa cca o ora . Omogenizarea amestecului rasina/poliol nanomodificat se efectueaza in 30 minute..

Dupa cca. 90 min de la inceputul agitarii se incepe adaugarea cantitatii initiale de diizocianat necesare sintezei prepolimerului poliuretanic nanomodificat. Aceasta cantitate initiala de diizocianat nu trebuie sa depaseasca 20 % din cantitatea stoechiometrica pentru a nu induce procesul de polimerizare chiar in vasul de reactie. Adaugarea diizocianatului in vasul de reactie se face prin picurare in regim de 0,5 g / min. In general la un vas de 1 l adaugarea cantitatii necesare de izocianat se face in cca 60 min. Dupa adaugarea ultimei portiuni de diizocianat se mai continua agitarea timp de 15 min.

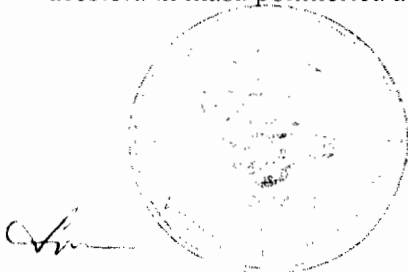
Se verifica inca o data vîscozitatea amestecului . Solventul a fost dozat înainte de pornirea sarjei stiind că este necesar să se ajungă la un continut de substantă uscată de cca 48 - 50 %. Aceasta cantitate se poate majora cu un surplus reprezentand 10 – 20 % din cantitatea initiala pentru a se regla vîscozitatea amestecului.

REALIZAREA ACOPERIRII

Inainte de aplicarea compozitului suprafata ce trebuie protejata trebuie curatata de praf, reziduuri chimice, impuritati. Acoperirea se aplica numai pe suprafete uscate. Pentru curatare se pot utiliza perii sau aer comprimat. Deoarece nanocompozitul are o foarte buna aderența la majoritatea tipurilor de materiale utilizate in constructii suprafata pe care acesta se va depune nu necesita o prealabila primerizare cu un agent de amorsare.

Pentru aplicare nanoprepolimerul obtinut si stocat intr-un recipient etans de un volum oarecare este cantarit in vederea dozarii elementului de reticulare. Elementul de reticulare este tot 4,4' diizocianatdifenilmetan utilizat initial pentru obtinerea prepolimerului. Acesta se va adauga in vasul de dozare intr-o proportie de 15 – 20 %. Aceasta cantitate a rezultat din calculele stoechiometrice pentru un polioliol 3 cu masa moleculara de 5000 UAM si pentru usurarea utilizarii in conditii de lucru s-a exprimat in procente raportate la masa de nanoprepolimer utilizat. Adaugarea se va face treptat intr-un interval de timp de cca 2 min pentru a se evita procesul de spumare datorita exotermicitatii reactiei. Acest fenomen este mult diminuat ca urmare a procedurii tehnice de obtinere initiala a unui prepolimer si reducerea cantitatii de diizocianat necesara reticularii finale. In timpul adaugarii diizocianatului agitarea amestecului trebuie sa fie continua si energica. Dupa dozare materialul este gata pentru depunere. In functie de modul de aplicare se mai poate realiza o modificare de vîscozitate cu solvent organic compatibil. Din acest moment timp de cca 30' compozitul trebuie utilizat.

Depunerea se efectueaza prin procedee uzuale de vopsire : pensulare, rolare si pulverizare cu aer comprimat. Dupa cca 15-20' de la aplicare se adauga elementul antiuzura. Alegerea momentului de adaugare a acestuia rezulta din studierea graficului in care este aratata variatia vîscozitatii in timp dupa adaugarea in compozitie a agentului de reticulare. Compozitia trebuie sa aibe o vîscozitate adecvata care sa permita aderarea ferma a granulelor de material antiuzura de masa polimerica dar in acelasi timp sa nu permita scufundarea acestora in masa polimerica a acoperirii anuland astfel proprietatea tehnologica antialunecare.



EXEMPLU DE REALIZARE

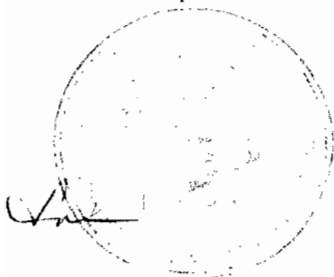
Prepolimerul cu structura poliuretanică se sintetizează într-un vas de reacție prevăzut cu agitator. Inițial în vasul de reacție se introduce rășina - tip colofoniu esterificat - mărunțită sub formă de granule de dimensiuni 5-10 mm, împreună cu solventul organic în cantitățile corespunzătoare receptorilor. După un timp de cca. 60 de 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/ rășina/polioliol nanomodificat. După cca. 30 de minute omogenizarea este completă. Când s-a realizat omogenizarea completă a amestecului se începe introducerea diizocianatului simetric – 20% din cantitatea stoechiometrică – 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 cca. o oră. După adăugarea ultimei porțiuni din diizocianatul necesar obținerii prepolimerului se mai continuă agitarea amestecului rezultat cca. 15 min. După terminarea sintezei prepolimerul se ambalează în recipiente etanșate 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, înainte de depunerea 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 stoechiometrică plus un surplus de cca 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 cca 2-3 min. După adăugarea cantității finale de diizocianat se lasă amestecul cca 1-2 min pentru inițierea reacției de poliadiție (reticulare) și se poate trece la utilizarea acestuia. Timpul de utilizare este de cca 30' de la momentul începerii adăugării cantității finale de diizocianat. 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 – de același fel cu cel utilizat la sinteză. După 30 de minute de la momentul adăugării primei cantități de diizocianat simetric viscozitatea amestecului crește foarte mult și în scurt timp are loc 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 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 astfel încât să se realizeze o așezare omogenă în ceea ce privește grosimea stratului depus, utilizând dispozitive de aplicare caracteristice. Pensularea se utilizează mai ales atunci când



suprafetele de protejat sunt de dimensiuni reduse (1-2 m²) deoarece prin pensulare nu se poate realiza o calitate buna a acoperirii pe suprafete mai mari. In cazul unor suprafete mai mari se utilizeaza rolarea sau pulverizare cu precizarea ca trebuie tinut cont de timpul maxim de utilizare al amestecului pentru a nu bloca dispozitivele de depunere. Cantitatea de acoperire depusa raportata la unitatea de suprafata este de cca 200 -350 g/m² substanta uscata.

Dupa ce o suprafata a fost acoperita cu materialul compozit, la cca. 10' de la inceperea adaugarii cantitatii finale de diizocianat se depune pe suprafata acoperirii elemental extradur antiuzura. Depunerea acestei componente nu trebuie facuta mai tarziu de 14-15' de la inceperea adaugarii diizocianatului deoarece viscozitatea amestecului nu mai permite o aderenta adecvata a granulelor de material extradur la suprafata compozitului. Depunerea se face utilizand un dispozitiv tip sita vibratoare cu dimensiunea ochiurilor corespunzatoare si trebuie facuta astfel incat sa se realizeze o dispunere uniforma a acestuia pe suprafata acoperirii.

Acoperirea astfel realizata (fig. 16 – 17) are o aderenta foarte buna la toate categoriile de suporturi uzuale, permite curatarea cu ajutorul apei si detergentilor si asigura o durata de utilizare suficienta



REVENDICARI

1. PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI NANOCOMPOZIT PE STRUCTURA POLIURETANICA CU PROPRIETATI ANTIUZURA caracterizat prin aceea ca in prima etapa se obtine polioliolpolieterul nanomodificat dintr-un polioliol initial PETOL 36 3 BO cu aluminosilicat stratificat tip bentonita, urmat de etapa a doua – reticularea componentei nanopoliolice dintr-o reactie de poliaditie prin utilizare de 4,4 diizocianatdifenilmetan si amestecarea componentelor sub agitare continua timp de 90 minute, cu adaugare ulterioara de diizocianat prin picurare 0,5 g/min timp de 60 minute.

2. NANOCOMPOZIT PE STRUCTURA POLIURETANICA obtinut conform revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca utilizeaza un polieter 3 nanomodificat cu bentonita proportie gravimetrica de 6 %

3. NANOCOMPOZIT PE STRUCTURA POLIURETANICA CU PROPRIETATI ANTIUZURA caracterizat prin aceea ca este constituit dintr-un polieterpolioliol PETOL 36 3 BO modificat la nivel nanometric cu un aluminosilicat stratificat din clasa bentonitei in proportie de 6 % parti gravimetrice 20 parti reticulant respectiv 100 parti gravimetrice component poliolica , un diizocianat cu grupari izocianat echivalente din punctal de vedere al reactivitatii chimice, o rasina de lipiciozitate care sa-i confere aderenza la toate tipurile de material utilizate in constructiile civile si industrial fara a fi nevoie de primeri, si materiale extradure : SiO_2 , Al_2O_3 pentru a-i conferi rezistenta la uzura si proprietati antialunecare.



FIGURI

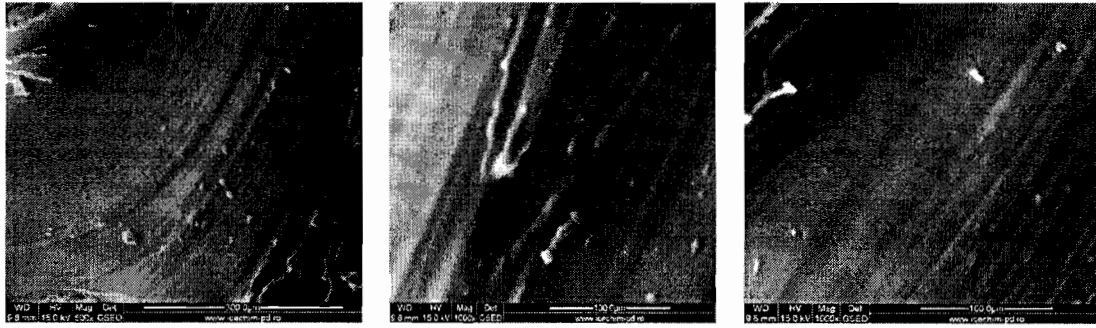


Fig. 1 Imagine microscop electronic PU/bentonita

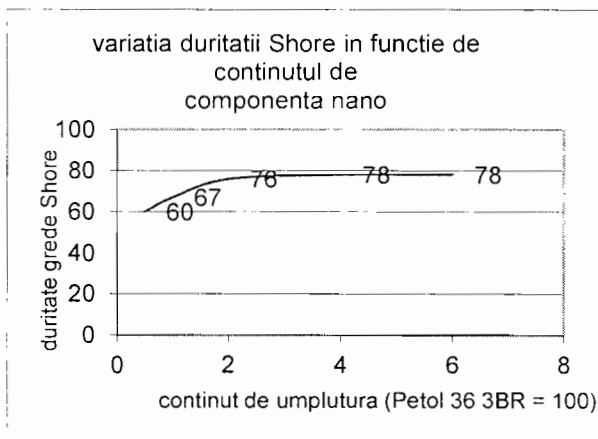


Fig. 2 Variatia duritatii compozitului poliuretanic in functie de aportul de aluminosilicat.

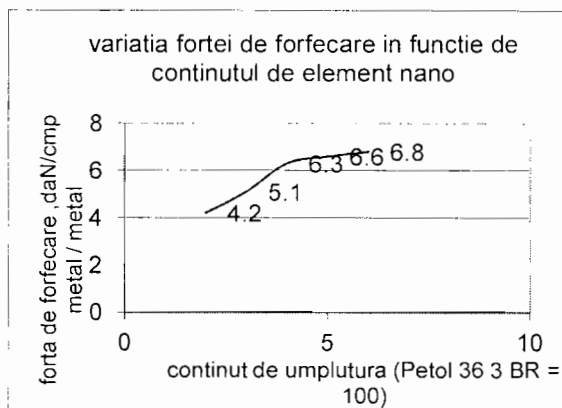


Fig. 3 Variatia aderenței in functie de continutul element nano



2

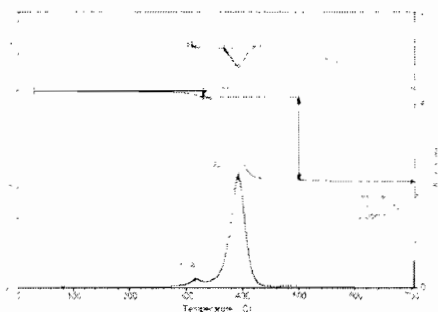


Fig. 4 Diagrama termogravimetrica pentru PU 36 / 6

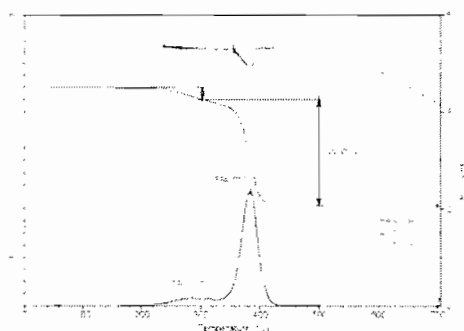


Fig. 5 Diagrama termogravimetrica pentru PU 36 / 4

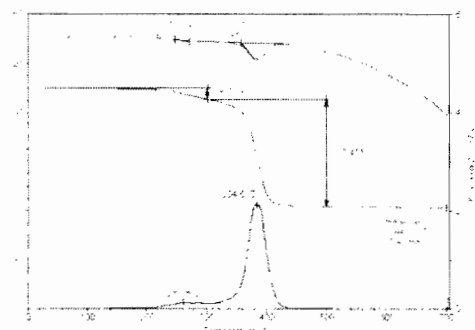
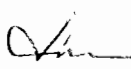
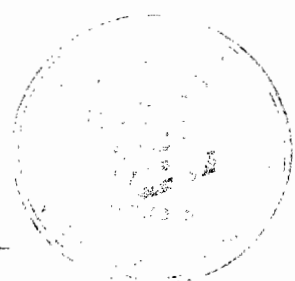


Fig. 6. Diagrama termogravimetrica pentru PU 36 / 0

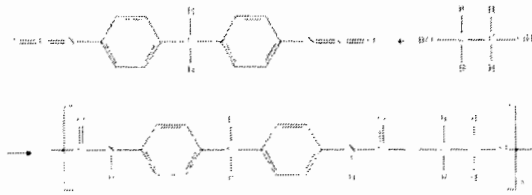


Fig 7. mecanismul reactiei de poliadiitie cu rezultat obtinerea unui polimer poliuretanic.



Fig.8. carborundum granule x20



Fig.9. carborundum granule x80

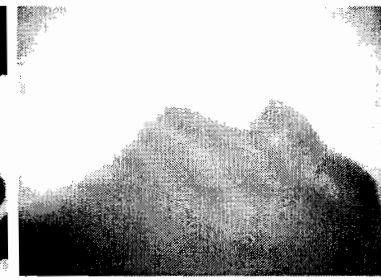


Fig.10. carborundum granule x 350

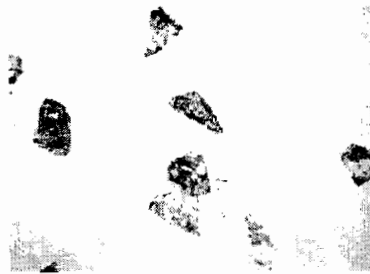


Fig.11. corindon granule x20

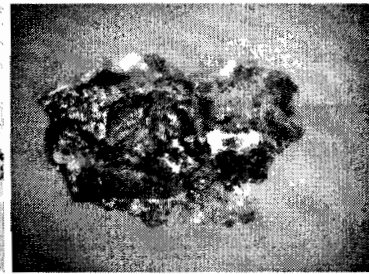
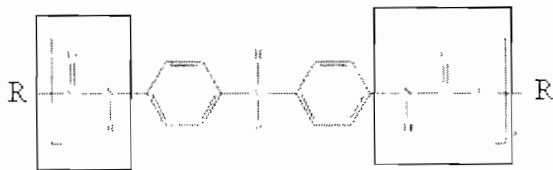


Fig.12. corindon granule x80



Fig.13. corindon granule x 350



R = radicali organici oarecare

Fig. 14. Mecanismul de reactie care conduce la obtinerea unei macrocatene poliuretanic.



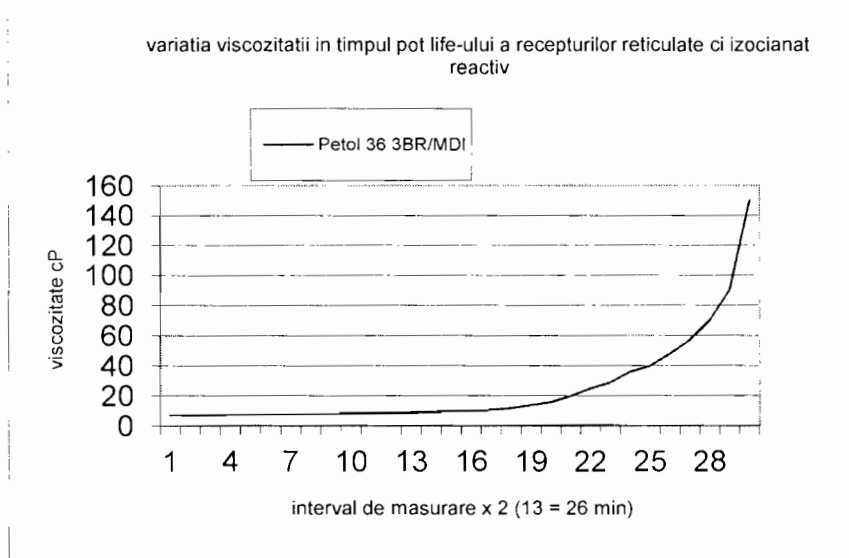


Fig.15... Variatia viscozitatii (cPx100) pe parcursul determinarii PETOL 36 3BO / MDI.

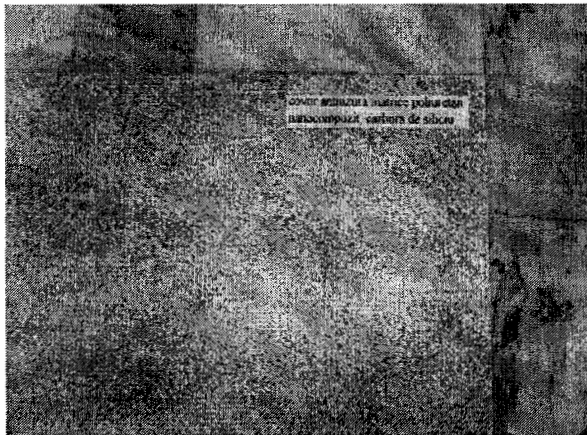


Fig.16 Acoperire antiuzura cu SiO_2 ce protejeaza o pardoseala de marmura



Fig.17 Acoperire antiuzura cu Al_2O_3 ce protejeaza o pardoseala de marmura

