



C09D 175/00 (2006.01),

C09D 175/06 (2006.01),

E01C 23/16 (2006.01),

C08L 75/00 (2006.01),

C08L 75/06 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00232**

(22) Data de depozit: **01/04/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2019** BOPI nr. **2/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2016 BOPI nr. **8/2016**

(73) Titular:
• **VESTA INVESTMENT S.R.L.**,
CALEA BUCUREȘTILOR NR. 1, OTOPENI,
IF, RO

(72) Inventatori:
• **SPIREA-ANDREI RADU-ȘTEFAN**,
STR. TRAIAN VASILE NR. 78, BUCUREȘTI,
B, RO;

• **POPA DAN ALEXANDRU**,
STR. BARLOGENI NR. 112, BUCUREȘTI, B,
RO

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 004343; GB 2113234 A;
WO 2013180740 A1; US 20070208156 A1

(54) **COMPOZIȚIE PENTRU MARCAJE RUTIERE
SAU PENTRU PARDOSELI**



RO 131330 B1

1 Prezenta invenție se referă la o compoziție de rășină poliolică pentru vopsele
2 poliuretanică pentru marcaje rutiere sau pentru pardoseli, la procedeul de preparare a
3 acesteia, precum și la o vopsea poliuretanică pentru marcaje rutiere sau pentru pardoseli și
4 marcaj rutier, sau pentru pardoseli obținut cu aceasta.

5 Sunt cunoscute diferite compoziții de rășină poliolică pentru vopsele poliuretanică
6 pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, cum sunt vopsele poliuretanică pe
7 bază de apă sau solvenți organici. Sunt, de asemenea, cunoscute diferite compoziții de rășini
8 pentru vopsele termoplastice care se aplică la temperatură ridicată.

9 În literatura de specialitate se regăsesc numeroase compoziții pentru vopsele
10 poliuretanică destinate unui domeniu larg de aplicații. Astfel, cererea de brevet internațională
11 **WO 004343** descrie o compoziție reticulată, constituită dintr-o componentă izocianat și o
12 componentă constituită dintr-un polioliol și un filer, componenta izocianat fiind în proporție de
13 aproximativ 5 până la 30% în compoziție, iar filerul în proporție de 5 până la până la 90% în
14 raport cu polioliolul; raportul de masă între componenta izocianat și componenta poliolică
15 variază între 14:86 și 20:80; de asemenea, este dezvăluit un procedeu de obținere a
16 compoziției poliuretanică constând în amestecarea celor două componente și reticularea
17 acestora.

18 Cererea de brevet **GB 2113234 A** descrie o vopsea poliuretanică pentru marcarea
19 suprafețelor de trafic, constând din amestecarea puternică a două componente de tip
20 izocianat, și anume, MDI sau MDI modificat cu glicol sau amină, și, respectiv, o a doua
21 componentă de tip polioliol sau polioliol alcoxilat, de preferat un derivat polieteric bazat pe
22 etilenoxid sau propilenoxid; de asemenea, se mai poate adăuga un catalizator la una dintre
23 componente, de tip organometalic sau amină, un pigment, adăugat, de preferință, în
24 componenta poliolică, și alți aditivi obișnuiți pentru compozițiile poliuretanică, precum și
25 material reflectorizant, de tipul bilelor de sticlă.

26 Cererea de brevet internațională **WO 2013180740 A1** descrie o compoziție de
27 marcarea a pavajului care cuprinde o componentă care conține izocianat, cum ar fi
28 hexametilen diizocianat și o polioxialchilenamină sau un polioliol sau un amestec al acestora,
29 într-un raport de 1:0,1-10, în care cel puțin una dintre componente conține un plastifiant și
30 cel puțin una dintre componente conține un filer. De asemenea, **US 20070208156 A1** descrie
31 polimeri poliuretanică obținuți prin reacția unui izocianat cu o polieteramină secundară, o
32 amină secundară și, opțional, un polioliol.

33 Vopsele pentru marcaj rutier folosite în prezent au următoarele dezavantaje:

34 - uscare lentă - vopsele pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli deja
35 cunoscute au o durată ridicată de uscare (de la circa 30 min până la chiar 24 h), ceea ce
36 face ca pentru aplicarea lor să fie necesară instituirea unor restricții de circulație (închiderea
37 temporară sau devierea traficului), prin utilizarea unor elemente de semnalizare specifice
38 (conuri reflectorizante, balize, indicatoare, semafoare, agenți de dirijare) care trebuie ulterior
39 îndepărtate. Întregul proces de aplicare a acestor vopsele se desfășoară cu punerea în
40 pericol de accidentare a persoanelor care aplică aceste marcaje rutiere, de la instituirea
41 până la ridicarea restricțiilor de circulație;

42 - poluare - diferite vopsele pentru marcaje rutiere, cum sunt cele pe bază de solvenți
43 organici, conțin componente volatile toxice pentru om și poluante pentru mediul înconjurător;
44 vopsele termoplastice, care nu conțin compuși organici volatili, se aplică printr-o metodă
45 poluantă de ardere de combustibil, pentru a aduce și menține materialele la temperatura de
aplicare de 160...200°C;

RO 131330 B1

- durabilitate redusă - marcajele rutiere se uzează în special în condiții de trafic intens. În vederea creșterii durabilității marcajelor, se utilizează în prezent vopsele în strat gros (până la 9000 μm strat aplicat), un exemplu fiind vopselele termoplastice aplicate la cald; consumul mare de material și tehnologia de aplicare la temperatură ridicată generează însă costuri ridicate, și apare, de asemenea, pericolul accidentării, de exemplu, a motocicletștilor la traversarea unor astfel de marcaje în strat gros;	1
- pierderea retroreflexiei și vizibilității pe timp de ploaie - vizibilitatea marcajelor rutiere pe timp de noapte este obținută prin înglobarea unor microbule de sticlă ce reflectă lumina farurilor vehiculelor rutiere. Este recomandată în acest scop utilizarea unor microbule de sticlă de dimensiuni mari (cu diametrul mai mare de 800 μm), a căror capacitate de reflexie a luminii este superioară prin comparație cu microbulele de sticlă de dimensiuni mai mici. Datorită durabilității reduse (rezistenței scăzute la uzură) a vopselelor cunoscute în prezent, stratul de microbule înglobate la suprafața marcajelor este îndepărtat într-un timp relativ scurt de folosire a marcajului, care își pierde astfel capacitatea de retroreflexie. Această problemă a fost rezolvată prin utilizarea vopselelor termoplastice aplicate în strat gros (2000 μm până la 9000 μm), care sunt mai costisitoare, dar sunt singurele până în prezent care pot îngloba în compoziția vopselei microbule de sticlă de dimensiuni mari. Totuși, microbulele de sticlă se afundă în compoziția acestor vopsele, și ies la suprafață doar după ce stratul de marcaj se uzează, astfel încât marcajul nu prezintă retroreflexie imediată (imediat după aplicare). În plus, deoarece vopselele poliuretanică cunoscute au o rezistență scăzută la uzură, microbulele de sticlă trebuie să fie înglobate în acestea în proporție de cel puțin 60%, pentru a rămâne prinse în vopsea. Pe timpul nopții și în condiții de ploaie vizibilitatea marcajului este condiționată și de un bun drenaj al apei, a cărei staționare pe suprafața marcajului reduce nivelul de retroreflexie a microbulelor de sticlă. Marcajele continue aplicate în strat gros împiedică însă drenarea apei, de aceea este necesară întreruperea acestora, la anumite intervale de lungime, cu șanțuri de drenaj; o altă soluție a problemei drenajului este aplicarea marcajelor multidot (spoturi de vopsea cu dimensiuni de 2...7 cm lungime, distanțate între ele și poziționate aleator).	3
- pierderea retroreflexiei și vizibilității pe timp de ploaie - vizibilitatea marcajelor rutiere pe timp de noapte este obținută prin înglobarea unor microbule de sticlă ce reflectă lumina farurilor vehiculelor rutiere. Este recomandată în acest scop utilizarea unor microbule de sticlă de dimensiuni mari (cu diametrul mai mare de 800 μm), a căror capacitate de reflexie a luminii este superioară prin comparație cu microbulele de sticlă de dimensiuni mai mici. Datorită durabilității reduse (rezistenței scăzute la uzură) a vopselelor cunoscute în prezent, stratul de microbule înglobate la suprafața marcajelor este îndepărtat într-un timp relativ scurt de folosire a marcajului, care își pierde astfel capacitatea de retroreflexie. Această problemă a fost rezolvată prin utilizarea vopselelor termoplastice aplicate în strat gros (2000 μm până la 9000 μm), care sunt mai costisitoare, dar sunt singurele până în prezent care pot îngloba în compoziția vopselei microbule de sticlă de dimensiuni mari. Totuși, microbulele de sticlă se afundă în compoziția acestor vopsele, și ies la suprafață doar după ce stratul de marcaj se uzează, astfel încât marcajul nu prezintă retroreflexie imediată (imediat după aplicare). În plus, deoarece vopselele poliuretanică cunoscute au o rezistență scăzută la uzură, microbulele de sticlă trebuie să fie înglobate în acestea în proporție de cel puțin 60%, pentru a rămâne prinse în vopsea. Pe timpul nopții și în condiții de ploaie vizibilitatea marcajului este condiționată și de un bun drenaj al apei, a cărei staționare pe suprafața marcajului reduce nivelul de retroreflexie a microbulelor de sticlă. Marcajele continue aplicate în strat gros împiedică însă drenarea apei, de aceea este necesară întreruperea acestora, la anumite intervale de lungime, cu șanțuri de drenaj; o altă soluție a problemei drenajului este aplicarea marcajelor multidot (spoturi de vopsea cu dimensiuni de 2...7 cm lungime, distanțate între ele și poziționate aleator).	7
Totuși legislația adoptată de diversele țări în ceea ce privește siguranța rutieră nu permite aplicarea marcajelor multidot pentru toate tipurile de marcaje, acestea fiind o soluție în special pentru realizarea marcajelor marginale;	9
- elasticitatea redusă - vibrațiile substratului, în special în zonele cu trafic greu, produc crăpături transversale în peliculele de marcaj rutier, în special pe timp rece, când acestea devin extrem de rigide;	11
- aderența redusă la suporturi din beton, lucioase, asfalt pietros uzat sau piatră cubică (granit, bazalt) - aceasta duce la necesitatea utilizării unui primer (grund) pentru asigurarea aderenței, ceea ce conduce la costuri suplimentare la aplicarea pe astfel de suporturi, și poate avea efecte asupra mediului, din cauza compoziției chimice;	13
- costuri - vopselele de marcaj rutier cu rezistență corespunzătoare, aplicate în strat gros, prezintă costuri ridicate atât din punct de vedere al materialelor, cât și al aplicării, în timp ce folosirea unor vopsele de marcaj ieftine, aplicate în strat subțire, generează necesitatea refacerii frecvente a marcajului, deci, de asemenea, costuri suplimentare; un alt aspect este acela legat de costurile asociate cu necesitatea restricționării frecvente a traficului;	15
- rezistență redusă la agenți chimici externi (deversări accidentale de substanțe, soluții saline etc.) - acestea afectează marcajele rutiere și generează necesitatea refacerii frecvente a acestora, ceea ce duce la costuri suplimentare;	17

RO 131330 B1

1 - rezistența redusă la acțiunile legate de mentenanța de iarnă (dezăpezire, antipolei)
- duce la necesitatea refacerii marcajelor acolo unde lamele plugurilor de dezăpezire au
3 ciobit marcajul, sau unde soluțiile saline au corodat materialul acestuia;

- restricțiile de utilizare la interior - din cauza problemelor legate de conținutul ridicat
5 de compuși organici volatili al unora dintre vopselele de marcaj, dar și din cauza condițiilor
legate de dimensiunea spațiului necesar manevrării utilajelor de marcat în cazul aplicării
7 vopselelor termoplastice, în spațiile închise (parcări, depozite, hale etc.) se pot folosi în
prezent la marcajele rutiere și pentru pardoseală aproape în exclusivitate vopsele pe bază
9 de apă;

- dificultățile legate de tehnologia de aplicare - fiecare dintre vopselele de marcaj
11 rutier prezintă un anumit nivel de dificultate în ceea ce privește aplicarea: vopselele pe bază
de apă se usucă într-un interval de timp mai îndelungat; în cazul vopselelor mono-
13 componente, pe bază de solvenți organici, și chiar al unor vopsele bicomponente, care conțin
un anumit procent de solvent, evaporarea acestora în timpul operațiilor de aplicare necesită
15 ajustarea frecventă a viscozității prin adăugare de diluant; apar, de asemenea, restricții
legate de transportul materialelor pe amplasament (necesită transport în conformitate cu
17 normele pentru transportul substanțelor periculoase) și, fiind produse inflamabile, există
riscul apariției unor evenimente ce pot avea urmări grave atât pentru personalul de execuție,
19 cât și pentru mediul înconjurător; vopselele termoplastice se aplică la temperatură ridicată,
și presupun folosirea unor echipamente speciale, care să aducă vopseaua la astfel de
21 temperaturi ridicate (de până la 200°C), un efort mare la manipulare, risc de accidentare la
transferul materialului fierbinte din preîncălzitor în bazinul mașinii de marcat, un consum
23 mare de combustibil care se arde pentru încălzirea materialului (și care generează emisii
nocive în aer).

25 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea durabilității vopselei
și a aderenței la suport, îmbunătățirea opacității, creșterea gradului de retroreflexie, creșterea
27 rezistenței în condiții de iarnă.

Compoziția de rășină poliolică pentru vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere
sau marcaje pentru pardoseli, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus
29 prin aceea că aceasta cuprinde cel puțin un polioliol și cel puțin un filer, în care raportul de
masă dintre polioliol și filer este de la 1:3 la 1:8, preferabil 1:4, precum și 1,0...10%, preferabil,
31 5%, din masa de filer din cel puțin un agent de umectare a filerului care poate fi ales din
clasa surfactanților siliconici, cum ar fi polidimetilsiloxani modificați cu polieteri, sau a celor
33 esterici, cum ar fi stearat, și/sau 0,5...10% din masa totală a compoziției de rășină poliolică
din cel puțin un agent de modificare a viscozității ales din gama aditivilor de tip ester, cum
35 ar fi, 2-etil-hexil-stearat.

37 Procedul de preparare a unei compoziții de rășină poliolică, conform invenției,
cuprinde etapele:

39 i) amestecarea mecanică într-un recipient adecvat a numitului cel puțin un polioliol cu
numitul cel puțin un filer până la omogenizare;

41 ii) opțional, închiderea etanșă a compoziției preparate la etapa precedentă fie în
recipientul în care a fost preparată, fie în alt recipient adecvat, până la utilizare;

43 iii) adăugarea, sub amestecare, a numitului cel puțin un agent de modificare a
viscozității, înainte de etapa ii) sau după deschiderea recipientului etanș;

45 iv) înainte de etapa ii) sau după deschiderea recipientului etanș, adăugarea sub
amestecare a unuia sau mai multora dintre numitele: cel puțin un catalizator de polimerizare,
47 cel puțin un pigment, pietriș, microbale de sticlă.

RO 131330 B1

Vopseaua poliuretanică pentru marcaje rutiere sau pentru pardoseli cuprinde o compoziție de rășină poliolică, conform invenției, și o componentă izocianat constând din unul sau mai mulți izocianați alifatici și/sau aromatici, într-un raport de masă compoziție de rășină poliolică:izocianat de la 1:0,5 până la 6:1, fiind obținută printr-un procedeu care cuprinde amestecarea până la omogenizare a compoziției de rășină poliolică, conform invenției, cu numitul unul sau mai mulți izocianați conform invenției.

Compoziția de rășină poliolică astfel obținută se poate combina cu unul sau mai mulți izocianați alifatici și/sau aromatici pentru prepararea de vopsele poliuretanică pentru marcaj rutier sau de pardoseli care prezintă avantajele menționate mai sus.

Prin "cel puțin un polioli" se înțelege unul sau mai mulți polioli polieterici, unul sau mai mulți polioli poliesterici sau combinații ale acestora. Din gama polioliilor polieterici sunt preferați derivați de etilenă sau propilenă (polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(tetrametil eter)glicol) sau polieterdiamine, iar dintre polioli poliesterici se utilizează preferențial compuși din gama zaharidelor (de exemplu: zaharoză, sorbitol).

Numitul "cel puțin un filer" poate fi orice filer folosit la fabricarea vopselelor de marcaj și poate cuprinde, cu titlu de exemplu, unul sau mai mulți componenți aleși dintre: dolomită, cuarț, carbonat de calciu, talc, dioxid de titan, nisip, marmură măcinată. Preferabil, numitul "cel puțin un filer" cuprinde dolomită și cel puțin 7,5% în greutate dioxid de titan. Dolomită și dioxidul de titan vor conferi marcajului opacitate, ceea ce crește gradul de retroreflexie independent de înglobarea de microbule de sticlă. Pentru obținerea marcajelor de culoare albă, se folosește în mod preferat un filer compus din dolomită și dioxid de titan (TiO_2), în raport de masă de la 10:1 la 15:1. Dioxidul de titan din acest filer funcționează și ca pigment, marcajul rutier obținut în final îndeplinind standardele în vigoare în ceea ce privește gradul de alb. Este preferat un raport dolomită:dioxid de titan 12:1, care asigură obținerea unui raport preț/calitate optim.

Într-un exemplu de realizare preferat, pentru obținerea unei vopsele poliuretanică pentru marcaj rutier care poate fi aplicată prin pulverizare, numitul „cel puțin un filer” va avea dimensiunea particulelor cuprinsă în intervalul 20...200 μm în diametru, preferabil între 100 și 150 μm .

Compoziția de rășină poliolică, conform invenției, cuprinde o cantitate de filer semnificativ mai mare decât compozițiile similare cunoscute până în prezent pentru vopsele pentru marcaj rutier și pentru pardoseli, la care raportul de masă între componenta poliolică și filer este în general de aproximativ 1:1. Pentru a putea fi folosite în condiții de trafic greu, aceste compoziții cunoscute presupun costuri ridicate, generate de cantitatea mare de polioli folosită pentru a se putea obține o vopsea de marcaj rutier care se aplică într-un strat având grosimea necesară pentru a prezenta performanțele marcajelor rutiere cerute de normele în vigoare, din diferitele jurisdicții din toată lumea. În invenția de față s-a constatat în mod surprinzător că sporirea procentului de filer înglobat în compoziție îi conferă vopselei poliuretanică obținută cu compoziția de rășină poliolică durabilitate mărită, o textură antialunecare și opacitate ridicată, care amplifică nivelul de retroreflexie, contribuind la mărirea vizibilității, cu un cost unitar scăzut, iar compozițiile preferate enunțate în continuare pot fi folosite în vopsele pentru marcaje rutiere și marcaje pentru pardoseli aplicate în mod avantajos (eficient din punct de vedere al costurilor), într-un strat subțire (de 400...800 μm), prezentând însă performanțele marcajelor rutiere în strat gros (de minimum 2000 μm). Totodată, procentul ridicat de filer duce la creșterea densității compoziției, ceea ce va face ca, la înglobarea de microbule de sticlă, acestea să poată rămâne la suprafață (nu se mai afundă în compoziție), astfel încât marcajul rutier va prezenta retroreflexie imediată (imediat după aplicarea marcajului).

RO 131330 B1

1 Compoziția de rășină poliolică poate cuprinde suplimentar unul sau mai multe dintre
următoarele componente, cunoscute în literatura de specialitate: cel puțin un agent de
3 umectare a filerului, cel puțin un agent de modificare a viscozității, cel puțin un catalizator de
polimerizare, cel puțin un pigment, microbule de sticlă.

5 Astfel, compoziția de rășină poliolică poate cuprinde 1,0...10,0%, preferabil
aproximativ 5,0%, din cel puțin un agent de umectare a filerului, raportat la cantitatea de filer,
7 care poate fi ales din clasa surfactanților siliconici (de exemplu, poldimetilsiloxani modificați
cu polieteri) sau a celor esterici (de exemplu, stearați) sau din clasa polieterilor (de exemplu,
9 polietilenglicol). O compoziție de rășină poliolică, incluzând unul sau mai mulți agenți de
umectare menționați, este avantajoasă din punct de vedere al costurilor, pentru că va conține
11 un procent mai scăzut de polioli raportat la cantitatea finală de compoziție de rășină poliolică,
în condițiile menținerii performanțelor compoziției, întrucât agentul de umectare a filerului
13 împiedică filerul să absoarbă un exces de polioli, în același timp crescându-i filerului
compatibilitatea cu componenta poliolică. Astfel, folosirea unui agent de umectare a filerului
15 va duce la o îmbunătățire a aderenței la suport și a durabilității vopselei poliuretanică obținute
din compoziția de rășină poliolică. Alte avantaje privind utilizarea agentului de umectare
17 menționat: reducerea timpului de dispersare a filerului la amestecarea cu componenta
poliolică, îmbunătățirea stabilității la depozitare a compoziției de rășină poliolică, și
19 îmbunătățirea curgerii, deci ușurința la aplicare a vopselei poliuretanică obținute din această
compoziție. Totodată, agentul de umectare a filerului menționat în mod avantajos împiedică
21 filerul să absoarbă alți componenți, cum sunt catalizatorii de polimerizare, care vor fi astfel
liberi să interacționeze cu polioli.

23 Compoziția de rășină poliolică poate cuprinde suplimentar, în procente de masă
raportat la cantitatea de compoziție de rășină poliolică, 0,5 până la 10% din cel puțin un
25 agent de modificare a viscozității compoziției de rășină poliolică, ales din gama aditivilor de
tip polioli sau de tip ester, de exemplu, polietilenglicol sau 2-etil-hexil-stearat, care
27 acționează sinergetic atât asupra filerului (o mai bună umectare), cât și asupra componentei
lichide (compatibilizare cu restul componentelor). Pentru o compoziție de rășină poliolică ce
29 se utilizează la prepararea unei vopsele poliuretanică aplicată prin extrudare sau
screed/papuc/manual, numitul cel puțin un agent de modificare a viscozității se poate adăuga
31 într-o cantitate de 0,5 până la 5,0%, preferabil 3% în procente de masă, raportat la cantitatea
totală de compoziție de rășină poliolică. Pentru o compoziție de rășină poliolică ce se
33 utilizează la prepararea unei vopsele poliuretanică aplicată prin pulverizare, numitul cel puțin
un agent de modificare a viscozității se poate adăuga într-o cantitate de 2 până la 10%,
35 preferabil 5,0%, în procente de masă, raportat la cantitatea totală de compoziție de rășină
poliolică.

37 Cantitatea ridicată de filer din compoziția de rășină poliolică, conform invenției, duce
la creșterea viscozității compoziției, ceea ce poate face dificilă aplicarea acesteia cu
39 echipamentele existente, altfel decât manual. Totuși, reducerea viscozității prin adăugarea
unor agenți de reglare a viscozității nu este facilă, datorită riscului ca aceștia să
41 interacționeze chimic cu componentele din vopsea, ceea ce poate duce la schimbări nedorite
ale proprietăților vopselei. S-a constatat faptul că agenții de modificare a viscozității
43 menționați, folosiți în concentrațiile precizate, nu schimbă în mod nedorit proprietățile
compoziției poliuretanică și ale vopselei poliuretanică obținută din aceasta, și au avantajul
45 că îmbunătățesc curgerea acestora, permițând aplicarea vopselei poliuretanică cu orice fel
de echipamente, inclusiv prin pulverizare. Agenții de modificare a viscozității menționați
47 conferă și alte avantaje vopselei pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli,
obținute din compoziția de rășină poliolică ce îi cuprinde, și anume, creșterea elasticității

RO 131330 B1

(rezistența la elongare) și a flexibilității (rezistența la vibrații verticale). Toate aceste avantaje sunt obținute fără efectele adverse (toxicitate, uscare lentă) conferite de folosirea unor solvenți organici sau apă, ca agenți de modificare a viscozității. 1
3

Compoziția de rășină poliolică poate cuprinde suplimentar, în procente de masă din masa compoziției de rășină poliolică, 0,2 până la 1,2%, preferabil 0,8%, din cel puțin un catalizator de polimerizare ales din clasa compușilor organo-metalici cum este, de exemplu, bis(dodecil-tio-dioctil)-stanan, care se utilizează în mod frecvent în compozițiile de poliuretani. Cantitatea din numitul catalizator de polimerizare adăugat este aleasă în funcție de timpul de uscare dorit pentru vopseaua poliuretanică pentru marcaj rutier, preparată cu compoziția de rășină poliolică conform invenției. Astfel, în funcție și de celelalte componente ale vopselei, și de temperatura de aplicare, o vopsea preparată cu o compoziție de rășină poliolică conform invenției, fără adăugarea unui catalizator de polimerizare, se usucă într-un interval de 2 până la 5 h. La adăugarea unei cantități de 0,2 până la 1,2% în greutate catalizator de polimerizare din compoziția de rășină poliolică, vopseaua se va usca într-un interval de 0,5 până la 3 min. În acest interval, diferiți timpi de uscare doriți pot fi obținuți ajustând corespunzător procentul de catalizator de polimerizare. Un timp de uscare redus va permite reluarea rapidă a traficului, fără necesitatea instituirii unor restricții de circulație. 5
7
9
11
13
15
17

Compoziția de rășină poliolică poate cuprinde suplimentar cel puțin un pigment selectat dintre pigmentii uzuali pentru vopsele, cum ar fi: dioxid de titan, pigmenti de ftalocianină (albastru și verde), negru de fum, oxid negru de fier etc., putând fi produsă astfel orice culoare de marcaj se dorește. De preferat, cantitatea de pigment este de 5...10%, preferabil 6%, din masa compoziției de rășină poliolică. 19
21

Compoziții preferate de rășină poliolică, conform invenției, cuprind, în procente de masă din masa totală a compoziției: 23

- 10...20% din numitul cel puțin un polioli; 25
- 40...80% din numitul cel puțin un filer, tratat în prealabil cu numitul cel puțin un agent de umectare a filerului într-o cantitate de la 1,0 la 10,0%, preferabil 5,0%, din masa filerului; 27
- 0,2...1,2%, preferabil 0,8%, din numitul cel puțin un catalizator de polimerizare;
- 0,5...10,0% din numitul cel puțin un agent de modificare a viscozității; 29
- opțional, cel puțin un pigment, agregate și/sau microbule de sticlă.

O compoziție de rășină poliolică preferată (I), adecvată pentru prepararea unei vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, aplicabilă prin metodele extrudare sau screed/papuc/manual, cuprinde, în procente de masă, din masa totală a compoziției: 31
33

- 10...20% din numitul cel puțin un polioli; 35
- 40...80% din numitul cel puțin un filer, tratat în prealabil cu numitul cel puțin un agent de umectare a filerului într-o cantitate de la 1,0 la 10,0%, preferabil 5,0%, din masa filerului; 37
- 0,2...1,2%, preferabil 0,8%, din numitul cel puțin un catalizator de polimerizare;
- 0,5...5,0%, preferabil 3,0%, din numitul cel puțin un agent de modificare a viscozității. 39

Această compoziție de rășină poliolică preferată (I) se poate folosi pentru producerea unei vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, aplicabilă prin metodele extrudare sau screed/papuc/manual cu calități superioare și costuri scăzute, cu bună aderență la suport, o înglobare excelentă a microbulelor de sticlă, caracteristici antiabraziune și opacitate optime, precum și uscare rapidă (în 1 până la 2 min), datorită catalizatorului de polimerizare. 41
43
45

RO 131330 B1

1 O compoziție de rășină poliolică preferată (II), adecvată pentru prepararea unei
2 vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, aplicabilă în strat
3 subțire, de exemplu, prin pulverizare, cuprinde, în procente de masă din masa totală a
4 compoziției:

- 5 - 10...20% din numitul cel puțin un polioli;
- 6 - 40...80% din numitul cel puțin un filer, tratat în prealabil cu numitul cel puțin un agent
7 de umectare a filerului într-o cantitate de la 1,0 la 10,0%, preferabil 5,0%, din masa filerului;
- 8 - 0,2 până la 1,2%, preferabil aproximativ 0,8%, din numitul catalizator de
9 polimerizare;
- 10 - 2,0...10,0%, preferabil 5,0%, din numitul cel puțin un agent de modificare a
11 viscozității.

12 Această compoziție de rășină poliolică preferată (II) se poate utiliza pentru
13 producerea unei vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli,
14 aplicabilă prin pulverizare în strat subțire, de exemplu, de 400 μm până la 800 μm, cu calități
15 superioare și costuri scăzute, cu bună aderență la suport, o înglobare excelentă a
16 microbilelor de sticlă, caracteristici antiabraziune, flexibilitate și elasticitate optime, uscare
17 rapidă și o lejeritate a aplicării și curățării echipamentelor folosite.

18 Într-un alt aspect al invenției, este furnizată o metodă de preparare a compoziției de
19 rășină poliolică în conformitate cu invenția. Compoziția de rășină poliolică, conform invenției,
20 se poate prepara conform metodelor uzuale în domeniu, prin amestecare mecanică într-un
21 recipient adecvat a numitului cel puțin un polioli cu numitul cel puțin un filer până la
22 omogenizare. Pentru compozițiile care cuprind agent de umectare al filerului, metoda
23 cuprinde o etapă prealabilă de amestecare mecanică a numitului cel puțin un filer cu numitul
24 cel puțin un agent de umectare a filerului timp de 4 h până la 2 zile. Pentru cazul în care se
25 dorește păstrarea compoziției de rășină poliolică pentru o utilizare ulterioară, metoda
26 cuprinde o etapă suplimentară de închidere etanșă a compoziției preparate la etapa
27 precedentă, fie în recipientul în care a fost preparată, fie în alt recipient adecvat. Pentru
28 compozițiile care cuprind unul sau mai multe dintre componentele suplimentare opționale
29 menționate, metoda cuprinde o etapă de adăugare, sub amestecare, a unuia sau mai
30 multora dintre numitele cel puțin un catalizator de polimerizare, cel puțin un agent de
31 modificare a viscozității, cel puțin un pigment, agregate, microbile de sticlă etc. Această
32 etapă poate avea loc înaintea etapei de închidere etanșă a compoziției în recipientul adecvat
33 sau ulterior, după deschiderea recipientului etanș, de exemplu, la locul aplicării marcajului.

34 Într-un alt aspect al invenției, este furnizată o vopsea poliuretanică pentru marcaje
35 rutiere sau marcaje pentru pardoseli, care cuprinde o compoziție de rășină poliolică descrisă
36 mai sus, și o componentă izocianat constând din unul sau mai mulți izocianați alifatici și/sau
37 aromatici, într-un raport de masă compoziție de rășină poliolică:izocianat de la 1:0,5 până
38 la 10:1.

39 Numiții „unul sau mai mulți izocianați” pot fi izocianați alifatici și/sau aromatici aleși,
40 preferabil, dintre difenilmetan diizocianat (MDI), hexametilen diizocianat (HDI), sau
41 amestecuri ale acestora. Difenilmetan diizocianatul (MDI) conferă vopselei poliuretanică
42 rezistență ridicată la uzură, capacitate crescută de înglobare a microbilelor de sticlă și uscare
43 mai rapidă, în timp ce hexametilen diizocianatul (HDI) îi conferă vopselei poliuretanică
44 elasticitate și flexibilitate, precum și rezistență la razele UV. Într-un aspect preferat al
45 invenției, numiții „unul sau mai mulți izocianați” constau dintr-un amestec de 0...20%
46 difenilmetan diizocianat (MDI) și 80...100% hexametilen diizocianat (HDI), în procente de
47 masă, preferabil aproximativ 20% MDI și 80% HDI.

RO 131330 B1

Vopselele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, conform invenției, au avantajul unei durabilități ridicate (sunt de 3 până la 8 ori mai durabile decât vopselele de aceeași grosime a stratului, folosite în prezent, în condiții de trafic identice), fiind rezistente la condiții de trafic greu, loviri inclusiv cu lamele plugurilor de zăpadă, copite etc. Totodată, acestea sunt nepoluante, putând fi folosite inclusiv la interior, au o elasticitate și flexibilitate ridicată, permit drenarea apei fără a fi necesară întreruperea lor. De asemenea, au o bună rezistență la acțiunile de iarnă (dezăpezire, soluții saline etc.) și o bună aderență la substrat, inclusiv la substraturi dificile (beton elicopertizat, granit, bazalt, marmură etc.), toate acestea cu păstrarea unor costuri scăzute, prin folosirea unei ponderi mari de filler în compoziția vopselei, precum și prin posibilitatea aplicării în strat subțire a vopselei, cu păstrarea unor performanțe ridicate ale marcajului rutier sau marcajului pentru pardoseli.

Totodată, vopselele pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, conform invenției, atât cele aplicate prin pulverizare, cât și cele aplicate prin metoda extrudare sau screed/papuc/manual, permit înglobarea, odată cu sau după aplicarea vopselei pe suport, atunci când suprafața vopselei este încă udă, de microbule de sticlă, inclusiv microbule de sticlă cu diametru mare. Este cunoscută în domeniu obținerea caracteristicii de retroreflexie a unui marcaj rutier prin încorporarea în acesta a unor microbule de sticlă ce reflectă lumina farurilor autovehiculelor. Un avantaj al vopselei pentru marcaj rutier, conform prezentei invenții, îl constituie faptul că înglobează stabil microbule de sticlă cu dimensiuni ale diametrului cuprinse în intervalul 150...1200 μm, chiar pentru pelicule de vopsea aplicate la grosimi de 400...800 μm. Este cunoscut faptul că microbulele de sticlă de dimensiuni mari (cu diametrul mai mare de 800 μm) au o capacitate de retroreflexie superioară față de microbulele de sticlă cu dimensiuni mai mici, și conferă o bună vizibilitate marcajului pe care sunt aplicate. Singurele vopsele pentru marcaj rutier cunoscute, care pot îngloba microbulele de sticlă menționate, cu dimensiuni mari, sunt, în momentul de față, vopselele cu grosimi mari ale stratului aplicat (de 2000 μm la 9000 μm), care trebuie să înglobeze în grosimea lor microbulele de sticlă în proporție de cel puțin 60% din volumul acestora, pentru că altfel microbulele vor fi foarte repede și ușor îndepărtate ca urmare a uzurii generate de trafic. La marcajele cunoscute, aplicate în strat gros, însă, microbulele de sticlă se afundă în grosimea vopselei, astfel încât marcajul nu prezintă retroreflexie inițială (imediat după aplicare), ci numai după o perioadă necesară pentru ca, prin uzura vopselei, microbulele de sticlă înglobate în aceasta să ajungă la suprafață. În plus, așa cum s-a arătat anterior, consumul mare de material și tehnologia de aplicare la temperatură ridicată, folosite pentru marcajele rutiere cunoscute, aplicate în strat gros, generează costuri ridicate și, pe de altă parte, grosimea lor mare face să apară pericolul accidentării, de exemplu, a motocicliștilor la traversarea acestor marcaje. Totodată, aceste marcaje aplicate în strat gros nu permit un bun drenaj al apei.

Vopselele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, conform invenției, rezolvă toate aceste probleme prin aceea că au o compoziție care permite susținerea microbulilor de sticlă cu diametrul mai mare de 800 μm, chiar dacă microbulele sunt afundate doar în proporție de 40% sau mai puțin în stratul de vopsea aplicat, datorită densității ridicate date de filler, ceea ce permite încorporarea acestor microbule de sticlă cu diametrul peste 800 μm și pentru vopsele pentru marcaj rutier aplicate în strat subțire (sub 800 μm). Totodată, vopselele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, conform invenției de față, au o foarte bună rezistență la uzură și abraziune, ceea ce face ca microbulele de sticlă să rămână încorporate în vopsea pe termen lung, chiar și în condiții de trafic greu.

RO 131330 B1

1 O vopsea poliuretanică preferată pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru
2 pardoseli, aplicabilă prin metodele extrudare sau screed/papuc/manual, cuprinde compoziția
3 de rășină poliolică (I) preferată, descrisă mai sus, și unul sau mai mulți izocianați aleși dintre
4 hexametilen diizocianat (HDI), difenilmetan diizocianat (MDI) și combinații ale acestora
5 (preferabil o combinație în raport de masă HDI:MDI de 4:1) în raport de masă compoziție de
6 rășină poliolică (I):componentă izocianat de la 5:1 la 10:1, preferabil în raport de 6,5:1.
7 Vopseaua poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli astfel obținută
8 se poate aplica prin extrudare sau screed/papuc/manual pe suporturi asfaltice și pe suporturi
9 dificile: betonate, lucioase, tratate, șape autonivelante etc. în diferite grosimi ale stratului de
10 vopsea, cum ar fi, de exemplu, 1000 μm, 2000 μm, 3000 μm, și prezintă o bună aderență la
11 suport, o uscare rapidă (în aproximativ 1...2 min), o bună rezistență la UV, elasticitate
12 ridicată, rezistență la abraziune și o înglobare bună a microbilor de sticlă, inclusiv a
13 microbulelor de sticlă mari, cu diametrul mai mare de 800 μm, cu obținerea unui marcaj
14 rutier cu o retroreflexie imediată și de excelentă calitate, inclusiv în condiții de
15 noapte/umezeală. S-a constatat experimental că, deși calitățile acestei vopsele poliuretanică
16 pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli rămân superioare altor vopsele
17 cunoscute, indiferent de tipul de izocianat ales, folosirea izocianatului MDI în compoziția
18 acestei vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau de pardoseli duce la o aderență mai
19 bună a microbulelor de sticlă pe suprafața marcajului, și o mai bună rezistență la abraziune
20 a acestuia, decât dacă se folosește izocianat HDI, care însă conferă o mai bună elasticitate,
21 flexibilitate și rezistență la UV. De aceea, și ținând cont și de costurile aferente, este
22 avantajoasă folosirea unei componente izocianat compusă dintr-un amestec format din 20%
23 MDI și 80% HDI.

24 O vopsea poliuretanică preferată pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru
25 pardoseli, aplicabilă în strat subțire, de exemplu, prin pulverizare, cuprinde compoziția de
26 rășină poliolică (II) preferată, descrisă mai sus, și un izocianat ales dintre hexametilen
27 diizocianat (HDI), difenilmetan diizocianat (MDI) și combinații ale acestora, într-un raport de
28 masă compoziție de rășină poliolică (II):izocianat de 1:0,5 până la 6:1, preferabil de 5:1.
29 Pentru o bună uscare a vopselei, precum și pentru un marcaj rutier rezistent la UV și cu
30 durabilitate ridicată, numitul izocianat este preferabil o combinație de HDI și MDI în raport
31 de masă HDI:MDI de 4:1. Vopseaua poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru
32 pardoseli astfel obținută se poate aplica, de exemplu, prin pulverizare pe suporturi asfaltice
33 și pe suporturi dificile: betonate, lucioase, betoane tratate, șape autonivelante etc., în diferite
34 grosimi ale stratului de vopsea, cum ar fi de 400 μm, 600 μm, 800 μm. Această vopsea
35 prezintă o bună aderență la suport, o uscare foarte rapidă (de exemplu, sub 25 s pentru o
36 vopsea condiționată în prealabil la o temperatură de 40...80°C, preferabil 50°C) și, ca urmare,
37 aplicarea acesteia nu necesită semnalizarea cu echipamente de tip conuri sau alte elemente
38 de semnalizare, eventual dirijare sau deviere a traficului, fiind suficientă semnalizarea
39 utilajului de aplicare. Se reduce astfel mult timpul de expunere a persoanelor care aplică
40 marcajul rutier în zona carosabilă, și riscul de accidentare al acestora se diminuează
41 corespunzător. Această vopsea poliuretanică are, de asemenea, o bună rezistență la UV,
42 elasticitate ridicată, rezistență optimă la abraziune, prezintă o înglobare excelentă și o
43 aderență foarte bună a microbulelor de sticlă pe suprafața marcajului, inclusiv a microbulelor
44 de sticlă mari, cu diametrul mai mare de 800 μm, prezentând o retroreflexie imediată extrem
45 de ridicată, inclusiv în condiții de noapte/umezeală. Totodată, această vopsea poliuretanică
46 pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli preferată, aplicabilă prin pulverizare, are
47 avantajul unei mari ușurințe în aplicare, precum și la curățarea echipamentelor folosite, a
unei productivități ridicate, cu reducerea costurilor și cu posibilitatea folosirii de șabloane

RO 131330 B1

pentru elemente de marcaj rutier (săgeți, marcaje pentru treceri de pietoni, hașuri, pastile etc.). Uscarea extrem de rapidă permite o diminuare considerabilă a opririi/devierii traficului în special în metropole sau pe drumuri intens circulat.	1 3
Într-un alt aspect al invenției, sunt furnizate metode de preparare și aplicare pe suport a vopselelor poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, conform invenției.	5
Metoda de preparare a vopselelor poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, conform invenției, cuprinde etapa de amestecare până la omogenizare a compoziției de rășină poliolică, conform invenției, preparată conform metodei de preparare a acesteia, descrise mai sus, cu numitul unul sau mai mulți izocianați.	7 9
Este furnizată totodată o metodă preferată de preparare în sistem airless a vopselelor poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, conform invenției, aplicabile în strat subțire, care cuprinde etapele:	11 13
- transferul componentelor constând din compoziția de rășină poliolică preferată (II), preparată conform metodei de preparare descrise mai sus, și din numitul unul sau mai mulți izocianați din recipientele respective, opțional încălzite la 30...40°C, într-o cameră de amestecare a unui dispozitiv de aplicare, de exemplu, un pistol de pulverizare, opțional concomitent cu aducerea componentelor la o temperatură de 40°C până la 80°C, preferabil aproximativ 50°C;	15 17 19
- amestecarea componentelor în camera de amestecare, în lipsa aerului, la o presiune de la 60 la 400 bari, preferabil aproximativ la o presiune de 200 bari, cu obținerea vopselei poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli.	21
Metoda de aplicare pe suport a vopselelor poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli cuprinde etapele:	23
- aplicarea vopselei poliuretanică obținută conform metodei descrise mai sus, pe un suport, și, opțional, presărarea, de exemplu, prin pulverizare, de microbule de sticlă peste vopseaua aplicată, cât timp este încă udă, preferabil concomitent cu etapa precedentă.	25 27
Într-un exemplu preferat de realizare, este furnizată o metodă de aplicare în strat gros a vopselelor poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, care cuprinde:	29
- aplicarea pe suport, de exemplu, prin extrudare sau screed/papuc/manual, într-un strat de grosime de la 1000 μm până la 8000 μm, preferabil de 1000 μm, 2000 μm sau 3000 μm, a unei vopsele obținute conform metodei de preparare descrisă anterior, și,	31 33
- opțional, presărarea de microbule de sticlă, de exemplu, prin pulverizare, peste vopseaua aplicată, cât timp este încă udă.	35
Într-un alt exemplu preferat de realizare, este furnizată o metodă de aplicare în strat subțire a vopselelor poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, care cuprinde:	37
- aplicarea pe suport, de exemplu, prin pulverizare, într-un strat de grosime de la 400 μm la 1000 μm, preferabil de 400 μm, 600 μm sau 800 μm, a unei vopsele obținute conform metodei de preparare preferate, în sistem airless, descrisă anterior, și, opțional, presărarea de microbule de sticlă, de exemplu, prin pulverizare, peste vopseaua aplicată, cât timp este încă udă, preferabil concomitent cu etapa precedentă.	39 41 43
Într-un alt aspect al invenției, sunt furnizate marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli obținute prin aplicarea pe suport, prin metodele descrise mai sus, a vopselelor poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli descrise mai sus. Astfel de marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli pot fi, de exemplu: marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli aplicate în strat gros sau rezonatoare (vibratoare), obținute prin	45 47

RO 131330 B1

1 aplicarea vopselei poliuretanică, conform invenției, prin extrudare sau screed/papuc/manual,
respectiv, marcaje rutiere aplicate în strat subțire, obținute prin metoda de aplicare prin
3 pulverizare, cu posibilitatea folosirii de șabloane pentru elemente de marcaj rutier (săgeți,
marcaje pentru treceri de pietoni, hașuri, pastile etc.). Marcajele rutiere sau marcajele pentru
5 pardoseli obținute cu utilizarea vopselelor poliuretanică, conform invenției, prezintă
avantajele descrise mai sus (durabilitate, textură antialunecare, opacitate, retroreflexie,
7 elasticitate, flexibilitate, rezistență la agenți mecanici, chimici și radiații UV).

Se prezintă în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

9 **Exemplul 1. Compoziție martor**

S-a preparat compoziția de rășină poliolică astfel: s-a amestecat mecanic într-un
11 recipient metalic o cantitate de 1000 g dintr-un un mix de polioli (compus din polioli polieterici
cu intervalul OH de 180...250 și cu viscozitate la 25°C de 1500...2500 mPas) cu 2000 g filer
13 (compus din 1200 g amestec de dolomită, 200 g cuarț, 200 g carbonat de calciu de diverse
granulații, 400 g TiO₂), umectat în prealabil cu 100 g agent de umectare, cum ar fi
15 polietilenglicol, până la omogenizare. După omogenizare s-a adăugat o cantitate de 600 g
izocianat MDI și s-a amestecat. Vopseaua poliuretanică astfel obținută s-a aplicat pe diferite
17 suprafețe (asfalt, beton, șape autonivelante, granit, marmură) în grosimi de 1000 μm,
2000 μm și 3000 μm, prin extrudare sau screed/papuc/manual. Pe suprafața încă udă a
19 vopselei s-a pulverizat pentru retroreflexie un amestec de microbule de sticlă cu diametre
între 125 și 850 μm, în cantitate de aproximativ 350 g/m² de vopsea aplicată.

21 Marcajul rutier rezultat a prezentat un timp de uscare de aproximativ 2 h, cu
scufundarea aproape în totalitate a microbulelor de sticlă în grosimea stratului de vopsea,
23 ceea ce a dus la o lipsă a retroreflexiei imediate (microbulele de sticlă urmând să-și
îndeplinească rolul în ceea ce privește retroreflexia, abia după uzarea marcajului prin treceri
25 repetate ale vehiculelor). Totodată, marcajul rutier rezultat a prezentat o instabilitate
cromatică la UV, și și-a modificat culoarea, într-o perioadă scurtă de timp, virând de la alb
27 spre galben.

Exemplul 2

29 S-a preparat compoziția de rășină poliolică astfel: s-a amestecat mecanic într-un
recipient metalic o cantitate de 1000 g dintr-un un mix de polioli (compus din polioli polieterici
31 cu intervalul OH de 180...250 și cu viscozitate la 25°C 1500...2500 mPas) cu 4000 g filer
(compus din 2400 g amestec de dolomită, 400 g cuarț, 400 g carbonat de calciu de diverse
33 granulații, 800 g TiO₂), umectat în prealabil cu 200 g agent de umectare, cum ar fi
polietilenglicol, până la omogenizare. După omogenizare s-a adăugat o cantitate de 600 g
35 izocianat MDI și s-a amestecat. Vopseaua poliuretanică astfel obținută s-a aplicat pe diferite
suprafețe (asfalt, beton, suprafețe autonivelante) în grosimi de 1 mm, 2 mm și 3 mm, prin
37 extrudare sau screed/papuc/manual. Pe suprafața încă udă a vopselei s-au pulverizat pentru
retroreflexie microbule de sticlă sub formă de amestec, având diametre între 150 și 1200 μm,
39 în cantitate de aproximativ 350 g/m² de vopsea aplicată.

Marcajul rutier rezultat a prezentat o bună aderență la substrat, și o rezistență ridicată
41 la abraziune. Totodată, marcajul rutier rezultat a prezentat un timp de uscare de aproximativ
2 h, dar s-a constatat că, față de marcajul rutier din exemplul 1, microbulele s-au scufundat
43 mai puțin în grosimea stratului de vopsea aplicată. Microbulele de sticlă au fost încorporate
în proporție de 40...50% din volumul lor și, cu toate acestea, au prezentat o bună stabilitate
45 în stratul de vopsea, astfel încât au rămas prinse la limita superioară a acestuia, conferind
o retroreflexie ridicată și imediată.

47 Durata mai mare de uscare, de aproximativ 2 h, a permis curățarea papucului sau
capului de aplicare după efectuarea marcajului.

RO 131330 B1

Exemplul 3

S-a preparat compoziția de rășină poliolică astfel: s-a amestecat mecanic într-un recipient metalic o cantitate de 1000 g dintr-un un mix de polioli (compus din polioli polieterici cu intervalul OH de 180...250 și cu viscozitate la 25°C 1500...2500 mPas) cu 4000 g (compus din 3200 g dolomită și 800 g TiO₂) filer umectat în prealabil cu 200 g agent de umectare, cum ar fi polietilenglicol, până la omogenizare. După omogenizare s-a adăugat o cantitate de 800 g izocianat HDI și s-a amestecat. Vopseaua poliuretanică astfel obținută s-a aplicat pe diferite suprafețe (asfalt, beton, suprafețe autonivelante) la grosimi de 1000 μm, 2000 μm și 3000 μm, prin extrudare sau screed/papuc/manual. Pe suprafața încă udă a vopselei s-au pulverizat pentru retroreflexie microbile de sticlă sub formă de amestec, având diametre cuprinse între 250 și 1200 μm, în cantitate de aproximativ 350 g/m² de vopsea aplicată.

Marcajul rutier rezultat a prezentat o mai bună rezistență la UV decât cel din exemplul 2, dar o scădere a rezistenței la abraziune, și o mai slabă legare a microbilelor de sticlă decât cea conferită de folosirea izocianatului MDI din exemplul 2.

Exemplul 4

S-a preparat compoziția de rășină poliolică astfel: s-a amestecat mecanic într-un recipient metalic o cantitate de 1000 g dintr-un un mix de polioli (compus din polioli polieterici cu intervalul OH de 180...250 și cu viscozitate la 25°C 1500...2500 mPas) cu 4000 g filer (compus din 3200 g dolomită și 800 g TiO₂), umectat în prealabil cu 200 g agent de umectare, cum ar fi polietilenglicol, și 30 g catalizator de polimerizare (bis(dodecil-tio-dioctil)-stanan), până la omogenizare. După omogenizare s-a adăugat o cantitate de 800 g izocianat HDI sau MDI și s-a amestecat. Vopseaua poliuretanică astfel obținută s-a aplicat pe diferite suprafețe (asfalt, beton, suprafețe autonivelante) în grosimi de 1000 μm, 2000 μm și 3000 μm, prin extrudare sau screed/papuc/manual. Pe suprafața încă udă a vopselei s-au pulverizat pentru retroreflexie microbile de sticlă sub formă de amestec, având diametre cuprinse între 250 și 1200 μm, în cantitate de aproximativ 350 g/m² de vopsea aplicată.

Marcajul rutier rezultat a prezentat o bună aderență la substrat, elasticitate ridicată, o rezistență ridicată la abraziune, și o retroreflexie imediată. Totodată, marcajul rutier rezultat a prezentat o uscare rapidă, în aproximativ 1...2 min. S-a constatat că folosirea izocianatului HDI rezultă într-un marcaj rutier cu o mai bună legare a microbilelor de sticlă, și o rezistență mai mare la abraziune, în timp ce folosirea izocianatului MDI conferă o rezistență mai mare la UV.

Exemplul 5

S-a preparat compoziția de rășină poliolică astfel: s-a amestecat mecanic într-un recipient metalic o cantitate de 1000 g dintr-un un mix de polioli (compus din polioli polieterici cu intervalul OH de 180...250 și cu viscozitate la 25°C 1500...2500 mPas și polieterdiamine cu interval amine 180...220 și viscozitate la 25°C de 200...500 mPas) cu 4000 g filer (compus din 2600 g amestec de dolomită, 600 g carbonat de calciu și de 800 g TiO₂), umectat în prealabil cu 200 g agent de umectare, cum ar fi polietilenglicol, cu 25 g catalizator de polimerizare (bis(dodecil-tio-dioctil)-stanan) și cu 260 g agent de reducere a viscozității (de tip 2-etil-hexil-stearat), până la omogenizare.

Separat, s-au preparat 1000 g dintr-un amestec de izocianați compus din 800 g HDI și 200 g MDI.

Compoziția de rășină poliolică și cea de izocianați au fost aspirate din recipientele respective, încălzite la 30...40°C, cu ajutorul unor pompe hidraulice, ce realizează transferul spre mașina de preparare și aplicare. Mașina este dotată cu un sistem de încălzire a materialului la temperaturi cuprinse în intervalul 50...70°C, și cu pompe hidraulice cu ajutorul cărora cele două componente (compoziția de rășină poliolică și cea de izocianați) sunt

RO 131330 B1

1 pompate separat, la presiunea de 200 bari, până la un pistol de atomizare, unde se află o
cameră de amestec și duze de atomizare. Pentru menținerea și controlul temperaturii,
3 componentele au fost transferate de la mașină la pistol prin furtunuri încălzite electric.
Vopseaua poliuretanică astfel obținută s-a aplicat prin pulverizare cu pistolul de atomizare
5 pe diferite suprafețe (asfalt, beton, suprafețe autonivelante, inclusiv suprafețe dificile, cum
ar fi cele lucioase, tratate etc.) în grosimi de 400 μm, 600 μm și 800 μm. Pistolul este dotat,
7 de asemenea, cu un sistem de curățare, pentru a se evita blocarea lui prin reacția celor două
componente în duzele de atomizare.

9 Concomitent s-au pulverizat pe stratul de vopsea poliuretanică, la o presiune de
1...2 bari, microbule de sticlă pentru retroreflexie, sub formă de amestec cu diametre cuprinse
11 între 250 și 1200 μm, în cantitate de aproximativ 350 g/m² de vopsea aplicată.

13 Marcajul rutier rezultat a prezentat o bună aderență la substrat, o rezistență optimă
la abraziune, o elasticitate ridicată, o bună rezistență UV și o înglobare excelentă a
microbulelor de sticlă, cu o retroreflexie imediată extrem de ridicată. Calitățile acestui marcaj
15 rutier în strat de 400...600 μm au fost testate pentru clasa P6 și P7 la 2 milioane și, respectiv,
4 milioane de treceri, cu rezultate foarte bune, comparabile cu cele ale unei vopsele în strat
17 de peste 2 mm. Totodată, marcajul rutier a prezentat o uscare foarte rapidă, de aproximativ
5...10 s.

19 De asemenea, vopseaua poliuretanică pentru marcaje rutiere astfel obținută a
prezentat ușurința atât la aplicare, cât și pentru curățarea echipamentelor folosite.

RO 131330 B1

Revendicări

	1
1. Compoziție de rășină poliolică pentru vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau pentru pardoseli, care cuprinde:	3
- cel puțin un polioli și cel puțin un filer, în care raportul de masă dintre polioli și filer este de la 1:3 la 1:8, preferabil 1:4, precum și	5
- 1,0...10%, preferabil 5%, din masa de filer din cel puțin un agent de umectare a filerului, care poate fi ales din clasa surfactanților siliconici, cum ar fi polidimetilsiloxani modificați cu polieteri, sau a celor esterici, cum ar fi stearat și/sau	7
- 0,5...10% din masa totală a compoziției de rășină poliolică din cel puțin un agent de modificare a viscozității, ales din gama aditivilor de tip ester, cum ar fi 2-etil-hexil-stearat.	9
2. Compoziție de rășină poliolică, conform revendicării 1, în care numitul cel puțin un polioli este selectat dintre unul sau mai mulți polioli polieterici, preferabil derivați de etilenă sau propilenă, cum ar fi polietilenglicol, poli(tetrametil eter)glicol, unul sau mai mulți polioli poliesterici, preferabil compuși din clasa zaharidelor, cum ar fi zaharoza sau sorbitolul, sau combinații ale acestora.	11
3. Compoziție de rășină poliolică, conform revendicării 2, care cuprinde suplimentar cel puțin o polieterdiamină, sau în care numitul cel puțin un polioli poate fi înlocuit cu cel puțin o polieterdiamină.	13
4. Compoziție de rășină poliolică, conform revendicării 1 sau 2, în care numitul cel puțin un filer cuprinde unul sau mai multe dintre: dolomită, cuarț, carbonat de calciu, talc, dioxid de titan, nisip, marmură măcinată.	15
5. Compoziție de rășină poliolică, conform revendicării 4, în care numitul filer cuprinde un amestec de dolomită și dioxid de titan (TiO_2) în raport de masă dolomită: TiO_2 de la 10:1 până la 15:1, preferabil 12:1.	17
6. Compoziție de rășină poliolică, conform revendicării 4, în care numitul cel puțin un filer cuprinde dolomită, cuarț și dioxid de titan în raport de masă dolomită:cuarț: TiO_2 de 6:1:1.	19
7. Compoziție de rășină poliolică, conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care numitul cel puțin un filer are dimensiunea particulelor cuprinsă în intervalul 20...400 μm în diametru, preferabil între 100 și 250 μm .	21
8. Compoziție de rășină poliolică, conform oricăreia dintre revendicările precedente, care mai cuprinde, în procente de masă:	23
- 0,2...1,2%, preferabil 0,8%, din masa totală a compoziției de rășină poliolică din cel puțin un catalizator de polimerizare ales din clasa compușilor organo-metalici, cum este, de exemplu, bis(dodecil-tio-dioctil)-stananul; și/sau	25
- cel puțin un pigment, agregate și/sau microbule de sticlă.	27
9. Compoziție de rășină poliolică, conform revendicării 8, care cuprinde, în procente de masă:	29
- 10...20% din masa totală a compoziției de rășină poliolică din numitul cel puțin un polioli;	31
- 40...80% din masa totală a compoziției de rășină poliolică din numitul cel puțin un filer;	33
- 0,5...5,0%, preferabil 3,0%, din masa totală a compoziției de rășină poliolică, din numitul cel puțin un agent de modificare a viscozității;	35
- 1,0...10,0%, preferabil aproximativ 5,0%, din masa de filer din numitul cel puțin un agent de umectare a filerului;	37
- 0,2 până la 1,2%, preferabil 0,8%, din masa totală a compoziției de rășină poliolică din numitul cel puțin un catalizator de polimerizare;	39

RO 131330 B1

- 1 - opțional, cel puțin un pigment, agregate și/sau microbile de sticlă.
- 3 10. Compoziție de rășină poliolică, conform revendicării 8, în care numitul cel puțin
un filer are un diametru al particulelor cuprins între 20 și 200 μm , preferabil între 100 și
150 μm , și care cuprinde, în procente de masă:
- 5 - 10...20% din masa totală a compoziției de rășină poliolică din numitul cel puțin un
poliol;
- 7 - 40...80% din masa totală a compoziției de rășină poliolică din numitul cel puțin un
filer;
- 9 - 2,0...10,0%, preferabil 5,0%, din masa totală a compoziției de rășină poliolică, din
numitul cel puțin un agent de modificare a viscozității;
- 11 - 1,0...10,0%, preferabil aproximativ 5,0%, din masa de filer din numitul cel puțin un
agent de umectare a filerului;
- 13 - 0,2 până la 1,2%, preferabil 0,8%, din masa totală a compoziției de rășină poliolică
din numitul cel puțin un catalizator de polimerizare;
- 15 - opțional, cel puțin un pigment, agregate și/sau microbile de sticlă.
- 17 11. Procedeu de preparare a unei compoziții de rășină poliolică, conform
revendicărilor 1...10, care cuprinde etapele:
- 19 i) amestecarea mecanică într-un recipient adecvat a numitului cel puțin un polioliol cu
numitul cel puțin un filer până la omogenizare;
- 21 ii) opțional, închiderea etanșă a compoziției preparate la etapa precedentă fie în
recipientul în care a fost preparată, fie în alt recipient adecvat, până la utilizare;
- 23 iii) adăugarea, sub amestecare, a numitului cel puțin un agent de modificare a
viscozității, înainte de etapa ii) sau după deschiderea recipientului etanș;
- 25 iv) înainte de etapa ii) sau după deschiderea recipientului etanș, adăugarea sub
amestecare a unuia sau mai multora dintre numitele: cel puțin un catalizator de polimerizare,
cel puțin un pigment, pietriș, microbile de sticlă.
- 27 12. Vopsea poliuretanică pentru marcaje rutiere sau pentru pardoseli, care cuprinde
o compoziție de rășină poliolică, conform oricăreia dintre revendicările 1...10, și o
29 componentă izocianat constând din unul sau mai mulți izocianați alifatici și/sau aromatici,
într-un raport de masă compoziție de rășină poliolică:izocianat de la 1:0,5 până la 6:1.
- 31 13. Vopsea poliuretanică, conform revendicării 12, în care componenta izocianat
cuprinde difenilmetilen diizocianat (MDI), hexametilen diizocianat (HDI) sau un amestec al
33 acestora, preferabil într-un raport de masă HDI:MDI de 4:1.
- 35 14. Procedeu de preparare a unei vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau
marcaje pentru pardoseli, conform revendicării 12 sau 13, care cuprinde amestecarea până
la omogenizare a compoziției de rășină poliolică, conform oricăreia dintre revendicările
37 1...10, cu numitul unul sau mai mulți izocianați, conform revendicărilor 12 sau 13.
- 39 15. Procedeu conform revendicării 14, de preparare într-un sistem fără aer a unei
vopsele poliuretanică pentru marcaje rutiere sau marcaje pentru pardoseli, aplicabile în strat
subțire, care cuprinde etapele:
- 41 i) transferul componentelor constând din compoziția de rășină poliolică, conform
revendicării 9, și numitul unul sau mai mulți izocianați, conform revendicării 12 sau 13, într-o
43 cameră de amestecare a unui dispozitiv de aplicare, de exemplu, un pistol de pulverizare,
opțional concomitent cu aducerea componentelor la o temperatură de 40° până la 80°C,
45 preferabil 50°C;
- 47 ii) amestecarea componentelor în camera de amestecare la o presiune de la 60 la
400 bari, preferabil aproximativ la o presiune de 200 bari.

RO 131330 B1

16. Metodă de aplicare pe suport a vopselei poliuretanică pentru marcaj rutier sau pentru pardoseli, preparată conform procedurii din revendicarea 14 sau 15, care cuprinde etapele:	1
i) aplicarea vopselei pe suport prin extrudare sau screed/papuc/manual, într-un strat de la 1000 μm la 8000 μm , preferabil de 1000 μm , 2000 μm sau 3000 μm , sau	3
- aplicarea vopselei poliuretanică pe suport, prin pulverizare într-un strat de grosime de la 400 μm la 1000 μm , preferabil de 400 μm , 600 μm sau 800 μm ;	5
ii) opțional, presărarea, de exemplu, prin pulverizare, de microbule de sticlă peste vopseaua aplicată cât timp este încă udă, preferabil concomitent cu etapa precedentă.	7
17. Marcaj rutier sau pentru pardoseli, obținut prin aplicarea pe suport a vopselelor poliuretanică pentru marcaje rutiere sau pentru pardoseli, conform revendicării 12 sau 13.	9
	11

