



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00151**

(22) Data de depozit: **31/03/2023**

(41) Data publicării cererii:  
**30/08/2023** BOPI nr. **8/2023**

(71) Solicitant:  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **FIERĂSCU RADU CLAUDIU, STR. DUNĂRII, BL. D4, ET. 4, AP. 18, ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;**  
• **PASARE VILI, STR. PRINCIPALĂ, NR.208, COMUNA DRAGOTESTI, GJ, RO;**  
• **SEMENESCU AUGUSTIN, ȘOS.BUCUREȘTI - TÎRGOVIȘTE 22T, A14, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **COSTOIU MIHNEA COSMIN, STR.LONDRA NR.18, ET.4, AP.24, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **NITOI DAN FLORIN, STR.CONSTANTIN RĂDULESCU MOTRU, NR.4, BL.1, SC.2, ET.4, AP.51, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CHIVU OANA-ROXANA, STR. BAIA DE ARIEȘ, NR.3, BL.5B, SC.2, ET.6, AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MARCU DRAGOȘ FLORIN, ALEEA MARIUS EMANOIL BUTEICA, NR.12, BL.60, SC.A, AP.9, ET.1, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **FIERĂSCU IRINA, STR.ION MANOLESCU, NR.2, BL.129, SC.B, ET.1, AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SOMOGHI RALUCA, STR.GH.GR.CANTACUZINO, NR.208A, BL.133 C, SC.A, ET.1, AP.4, PLOIEȘTI, PH, RO**

## (54) MATERIAL COMPOZIT DE ACOPERIRE CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE ȘI ANTIZGÂRIERE

### (57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit de acoperire, care prezintă simultan coeziune ridicată și un grad ridicat de rezistență la zgâriere, dedicat materialelor suport de tipul oțel carbon, oferindu-i în același timp și protecție anticorozivă. Materialul compozit conform invenției este compus dintr-o rășină epoxidică bi - component pe bază de apă disponibilă comercial și o componentă de umplutură funcțională, compozitul fiind realizat prin amestecarea a patru elemente rășină epoxidică:

Întăritor: umplutură: apă în următoarele rapoarte 1,6...2,2: 1: 3...8: 1...5, iar umplutura este realizată din nisip cuarțos încălzit la 80°C timp de 2 ore, cu dimensiunea de particulă < 0,15 mm, și componentele cu rol anticoroziv, oxid de zinc cu dimensiunea de particulă < 100 μm și magnetită cu dimensiunea de particulă < 500 μm, într-un raport 2,5...6: 1: 1,5...3.

Revendicări: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## MATERIAL COMPOZIT DE ACOPERIRE CU PROPRIETĂȚI ANICOROZIVE ȘI ANTIZGARIERE

Radu Claudiu FIERĂSCU, Vili PASARE, Augustin SEMENESCU, Mihnea Cosmin COSTOIU, Dan Florin NIȚOI, Oana Roxana CHIVU, Dragoș-Florin MARCU, Irina FIERĂSCU, Raluca SOMOGHI

Prezenta invenție se referă la un material compozit de acoperire, care prezintă **simultan** coeziune ridicată și un grad ridicat de rezistență la zgâriere, dedicat materialelor suport de tipul oțel-carbon, oferindu-i în același timp protecție anticorozivă.

Oțelul este unul dintre materialele utilizate pe scară largă în construcții și prelucrare specială datorită avantajelor sale de rezistență ridicată, dimensiune redusă a structurii, economisire de material, bune performanțe de sudare și proprietăți mecanice. Acoperirile pentru astfel de tipuri de materiale pot să confere o durată lungă de viață, un coeficient de frecare stabil, o rezistență mai bună la uzură și rezistență la oxidare la temperaturi înalte.

Acoperirile pe baza de rășini pot prezenta dezavantaje în funcție de compoziția chimică a acestora (de exemplu):

- Rășinile uretanice terminate cu vinil eter sunt utilizate în mod obișnuit ca agenți de întărire, deși extrem de utile în acoperirile întăribile prin radiații lichide, au o utilizare limitată în compozițiile de acoperire cu pulbere termorigide și acoperiri cu pulbere. În mod obișnuit, din cauza stării lor lichide sau semisolide, acestea nu pot fi utilizate mai mult de câteva procente (< 5%) în vopsele cu pulbere. Cantități mai mari determină de obicei blocarea sau sinterizarea pulberii în timpul depozitării, ceea ce face ca pulberea să nu fie pulverizată în timpul aplicărilor de acoperire electrostatică.
- Rășina rămâne solidă la temperatura camerei (interval de topire de 90-108 °C), deci necesită temperaturi înalte pentru aplicare. Această rășină este preparată din reacția 4-hidroxibutilvinil eterului (HBVE) cu monomerul hexametilen diizocianat (HDI) într-un raport molar 1:1 (stoichiometric) de grupări hidroxil la izocianat.
- Pulberile pe bază de materiale cristaline durează mai mult pentru a se recristaliza după extrudarea topiturii, făcând măcinarea și manipularea ulterioară foarte dificilă.

Învelișul antiderapant cu matrice polimerică pentru diferite suprafețe este de obicei format folosind diferite matrici polimerice care pot oferi un strat anti-frecare.

Rășina epoxidică este unul dintre cei mai termorigizi polimeri care au fost utilizați pentru industriile auto și a mobilierului. Are una sau mai multe grupări epoxidice care conțin ioni de oxigen legați la doi atomi de carbon. Aceste rășini pot fi utilizate în diverse aplicații, cum ar fi acoperiri, adezivi, materiale plastice armate, structuri civile și izolație electrică, datorită caracteristicilor sale excelente, inclusiv aderență la majoritatea materialelor, stabilitate dimensională, contracție scăzută, rezistență la majoritatea substanțelor chimice, izolație electrică, și rezistență mare la tracțiune. Cu toate acestea, defecțiunea mecanică a compozitelor epoxidice ar putea fi atribuită ratei sale ridicate de degradare. Mai mult decât atât, prezintă o absorbție mare de apă în umiditatea mediului, ceea ce poate împiedica utilizarea sa pentru diferite aplicații industriale. În aplicațiile practice, acoperirile pe baza de rășini epoxidice simple prezintă dezavantaje datorate densității mari de reticulare a rețelei de rășini epoxidice (EP), existând posibilitatea apariției în acoperire a micro-fisurilor și porilor, iar rășinile corozive (de



exemplu, oxigen, electrolit etc.) pot pătrunde cu ușurință afectând suportul acoperit ; mai mult decât atât, coeficientul de frecare poate fi scăzut. O varietate de materiale pot fi adăugate în acest tip de acoperire, pentru a îmbunătăți stratul de acoperire stabilit pe suprafață de către utilizator.

Prin urmare, armarea rășinii epoxidice cu unul sau mai multe materiale stabile ar putea fi considerată o tehnică simplă pentru a depăși dezavantajele acesteia și pentru a-și progresa performanța

**Brevetul KR900008463B1** revendica o compoziție de acoperire cu pulbere care conține o rășină epoxidică solidă multifuncțională, o metodă de acoperire a unui substrat cu compoziția de acoperire cu pulbere și un substrat acoperit.

**Brevetul US4251594** descrie rășini epoxidice preparate prin reacția eterilor glicidilici ai fenolilor dihidrici cu compuși fenolici dihidrici. Astfel de rășini sunt utilizate ca lichide sau dizolvate în solvenți pentru a impregna substratul pentru producerea de laminate electrice.

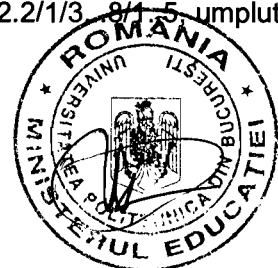
**Brevetul AU2014257624B2** revendica utilizarea unui material de tip rășină uretanică funcționalizată cu vinil (VFUR) utilă ca agent de întărire în compozițiile de acoperire cu pulbere termorigide, un procedeu de fabricare a respectivei rășini uretanice funcționalizate cu vinil, o compoziție de rășină uretanică funcționalizată cu vinil (VFURC) utilă ca agent de întărire în pulberea termorezistabilă precum și utilizări ale rășinii uretanice funcționalizate cu vinil sau ale compoziției de rășină uretanică funcționalizată cu vinil sau ale compoziției de acoperire cu pulbere termorezistabilă sau ale articolelor care au acoperit și întărit pe aceasta compoziția de acoperire cu pulbere termorigidabilă. Invenția se referă, de asemenea, la compoziția de acoperire cu pulbere termorezistentă utilă pentru articole de acoperire cu pulbere în formă, cum ar fi polimerul armat, de ex. articole din rășină poliesterică și metode de acoperire cu pulbere în matrită care utilizează compoziția de acoperire cu pulbere termorezistentă și utilizarea articolului acoperit în matrită.

**Brevetul WO2013089094A1** revendică un material antiderapant și un material de fixare temporară care nu se rupe chiar și după utilizare repetată și care poate prezenta continuu adhezivitate și detașare la un nivel ridicat. Acest material antiderapant conține o spumă având o structură de bule continuă având găuri de trecere între bulele sferice adiacente, în care diametrul mediu al bulelor sferice este mai mic de 20 μm, diametrul mediu al găurilor de trecere este de 5 μm sau mai puțin, deschideri de suprafață având un diametru mediu de 20 μm sau mai puțin se formează pe suprafață, iar forța normală de forfecare este de 1 N/cm<sup>2</sup> sau mai mare.

În vederea creșterii duratei de viață a acoperirilor epoxidice, **scopul** acestei invenții este realizarea unui material compozit de acoperire, pe baza unor componente disponibile comercial, cu coeziune ridicată și un grad ridicat de rezistență la zgâriere, ce conferă protecție anticorozivă pentru materialul suport metalic, corelat cu o metoda de pre-tratament a materialului suport.

**Problema tehnică pe care o rezolvă** invenția constă în dezvoltarea unui material stabil, ușor de aplicat, care să prezinte **simultan** coeziune ridicată și un grad ridicat de rezistență la zgâriere, dedicat materialelor suport de tipul oțel-carbon, oferindu-i în același timp protecție anticorozivă.

Materialul compozit, conform invenției, este reprezentat de o rășină epoxidică bi-component pe baza de apă disponibilă comercial cu umplutura fracțională (compozitul fiind realizat prin utilizarea unor rapoarte de amestecare de rășină epoxidică:întăritor:umplutura:apa de 1.6..2.2/1/3, 8/1-5, umplutura



fiind realizata din nisip cuarțos încălzit la 80°C timp de 2h, dimensiunea de particula sub 0.15 milimetri, si componentele cu rol anticoroziv, oxid de zinc, dimensiune de particula sub 100 micrometri si magnetita, dimensiune de particula sub 500 micrometri, in raport 2,5...6/1/1,5...3).

Pentru obținerea nanocompozitului final, componentele individuale necesare pentru umplutura se mojarează in mojar de agat pana la obținerea de dimensiuni de particula de sub 100 μm, in cazul oxidului de zinc (determinata prin sitare pe o sita cu ochiuri de 100 μm), respectiv pana la obținerea de dimensiuni de particula de sub 500 μm, in cazul magnetitei (determinata prin sitare pe o sita cu ochiuri de 500 μm). Nisipul cuarțos se separa direct prin sitare pe o sita cu ochiuri de 0.15 mm, pentru selectarea particulelor cu dimensiuni sub 0.15 mm. Înainte de realizarea compozitului, nisipul cuarțos selecționat se încălzește la 70-100°C, timp de 1..2h, fiind utilizat in cel mai scurt timp posibil după aceasta perioada.

Compozitul se obține prin amestecarea întăritorului si a rășinii utilizând un malaxor (viteza de rotație 250-350 rotații/minut) timp de 1...5 minute, urmata de adăogarea treptata a apei si ulterior a umpluturii, sub agitare continua, pana la obținerea unei compoziții omogene.

Compozitul final se aplica fie cu pensula cu burete sau cu trafaletul cu burete, fie prin turnare directa pe materialul suport metalic, sablat in prealabil cu alice metalice (granulație 2,0 – 2,8 mm).

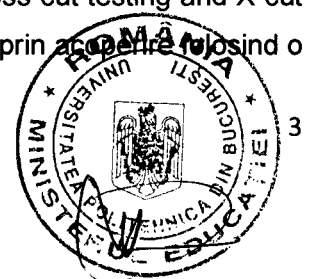
Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** menționate mai sus prin aceea că utilizează compuși disponibili comercial, nu necesită instalații complexe de sinteză, iar compoziția finală prezinta coeziune ridicata si un grad ridicat de rezistenta la zgâriere, oferind in același timp protecție anticoroziva materialelor suport de tipul otel-carbon.

**Avantajele** oferite de soluția propusă sunt conferite de prezenta unor materiale de umplutura cu efect anticoroziv (oxidul de zinc si magnetita), precum si a nisipului cuarțos cu dimensiuni mici de particula, având rol de creștere a suprafeței de contact, nu afectează structura materialului tratat, având in același timp coeziune ridicata si rezistenta la zgâriere. Se poate aplica pe diferite tipuri de materiale metalice (fiind exemplificata aplicarea pe otel-carbon cu conținut mediu de carbon).

Soluția propusa a fost testata din punct de vedere al proprietăților fizice (timp de lucrabilitate, timp de uscare), coeziunii acoperirii, rezistentei la zgâriere si proprietăților anticorozive.

Timpul de lucrabilitate a fost determinat ca timpul maxim in care compozitul rămâne lucrabil înainte de a începe să se întărească. Timpul de uscare se referă la timpul necesar pentru ca suprafața rășinii să se usuce la atingere.

Coeziunea compozitului a fost determinata prin utilizarea standardului ISO 16276-2:2007 [Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Assessment of, and acceptance criteria for, the adhesion/cohesion (fracture strength) of a coating -Part 2: Cross-cut testing and X-cut testing], metoda taieturii in X. Metoda necesită ca o tăietură în X să fie făcută prin acoperire folosind o



lamă ascuțită. Banda adezivă se aplică cu o forță fermă pentru a îndepărta stratul care este slab atașat. Rezultatul testului este exprimat în funcție de deteriorarea observată. Fiecare tăietură are o lungime de 40 mm, iar unghiul dintre tăieturi este de 40-45°. Folosind bandă adezivă sensibilă la presiune, se aplica ferm o bucată de 75 mm lungime pe tăietură care este dezlipita în decurs de 5 minute.

Testele pentru determinarea rezistenței la zgâriere au fost efectuate cu un indentor Rockwell cu vârf diamantat, având unghiul de 120° și o rază de racordare de 200 μm, conform standardului ASTM G 171 – 03. Parametrii de testare sunt:

- Forța normală de penetrare -  $F_z = 25 \text{ N}$
- Viteza relativă -  $v_2 = 0,5 \text{ mm/s}$ ;
- Lungimea -  $Y = 10 \text{ mm}$ .

Rezistența la zgâriere se calculează după formula:

$$HSp = \frac{8P}{\pi w^2}$$

Unde HSp = rezistența la zgâriere (scratch hardness number, Pa), P = forța normală (N) și w = lățimea zgârierii (m)

Rezistența la coroziune a fost determinată în conformitate cu ASTM D1654-08 [Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments], specițiile fiind expuse 240 ore testului de rezistență la coroziune prin pulverizare cu sare (utilizând soluție NaCl 5%). Rezistența la coroziune se prezintă prin notare conform standardului ASTM D1654-08.

**Se dau în continuare 4 exemple de realizare a invenției.**

#### **Exemplul 1**

Materialul compozit conform invenției a fost obținut în două etape. În prima etapă se obține amestecul utilizat ca umplutura, prin sitarea nisipului cuarțos pentru atingerea de dimensiuni maxime de particula de 150 micrometri. Nisipul astfel separat se încălzește la 80°C timp de 2h. În acest timp, celelalte componente ale umpluturii (oxid de zinc și magnetita) se mojară în mojar de agat până la atingerea de dimensiuni de particula de sub 100 μm, în cazul oxidului de zinc (determinată prin sitare pe o sită cu ochiuri de 100 μm), respectiv până la obținerea de dimensiuni de particula de sub 500 μm, în cazul magnetitei (determinată prin sitare pe o sită cu ochiuri de 500 μm). După încălzirea nisipului cuarțos, se amestecă cele trei componente în rapoarte de greutate de 2 : 1 : 4 (magnetita : oxid de zinc : nisip), obținându-se astfel compoziția de umplură.



În cea de-a doua etapă, se obține materialul compozit, prin amestecarea rășinii epoxidice cu întăritor, adăugarea de apă și în final umplutura. Materialele folosite sunt în raport de greutate 1,66/1/1,33/4,66 (rășina/întăritor/apă/umplutura), iar amestecarea se realizează cu un malaxor (viteza de rotație 350 rotații/minut), timp 1 minut (pentru amestecul de rășină/întăritor), urmat de adăugarea treptată a apei și apoi a umpluturii, sub agitare continuă, până la obținerea unei compoziții omogene (3 minute).

Se obține un material compozit, având proprietățile prezentate în tabelul 1 (determinate la 23°C; spre comparație sunt prezentate caracteristicile a două probe martor – rășina epoxidică cu adaos de nisip cuarțos având dimensiuni de particula variabile, sub 2 mm și rășină epoxidică cu adaos de umplutura conținând doar nisip cuarțos cu dimensiunea sub 150 micrometri, încălzit la 80°C timp de 2h, la aceleași rapoarte rășină/întăritor/apă/umplură).

Tabel 1

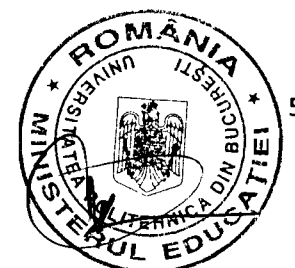
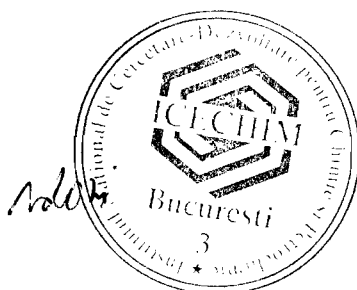
Nr. compozit	Compoziție umplutura	Timp de lucrabilitate (min)	Timp de uscare (h)
1	Nisip cuarțos (dimensiuni variabile)	80	28
2	Nisip cuarțos (sub 150 micrometri, 80°C, 2h)	65	20
3	Nisip cuarțos (sub 150 micrometri, 80°C, 2h)/ZnO/magnetita = 4/1/2	60	18

Se constată o scădere accentuată a timpului de uscare în cazul variantei experimentale (nr. 3), în condițiile de lucru prezentate

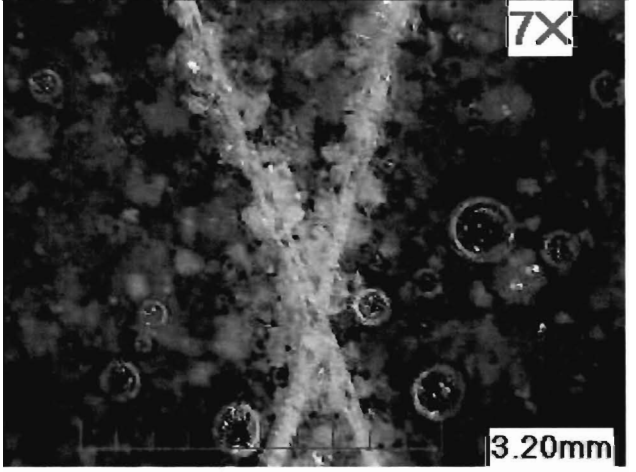
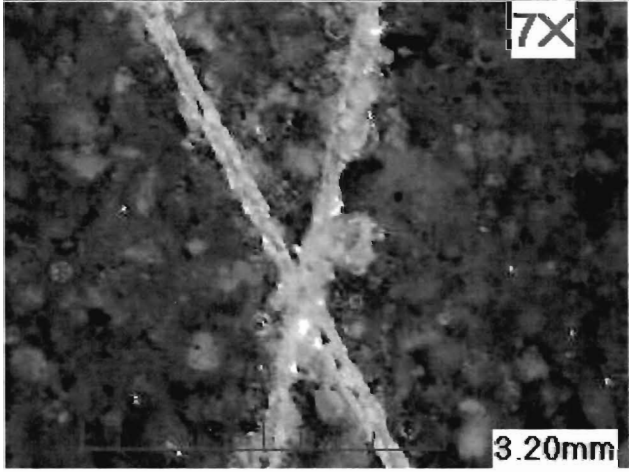
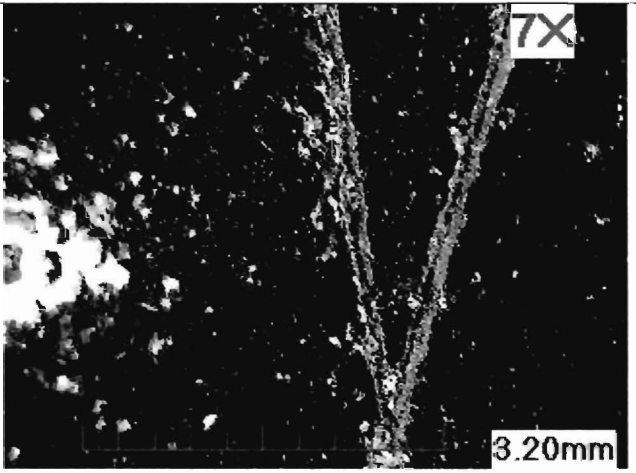
### Exemplul 2

Materialul compozit realizat conform exemplului 1 se aplică prin turnare directă pe suprafața unor epruvete metalice (7 cm x 15 cm) confecționate din oțel-carbon cu conținut mediu de carbon, tratate anterior prin sablare cu alică metalice. După uscare, coeziunea acoperirii este determinată utilizând standardul ISO 16276-2:2007, metoda tăieturii în X.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 2 comparativ cu cele obținute pentru cele două probe martor realizate conform exemplului 1.



Tabel 2

Nr. compozit	Clasificarea rezultatelor (conform ISO 16276-2:2007)	Imagini ale efectelor observate
1	Nivel 3	
2	Nivel 2	
3	Nivel 1	



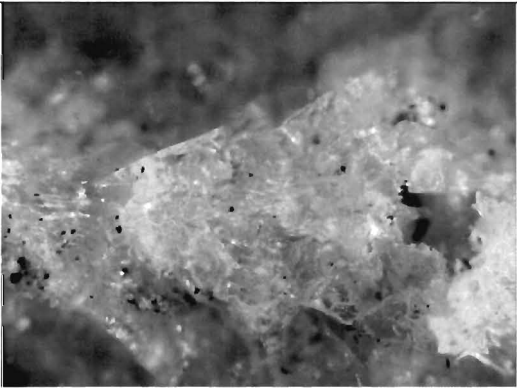
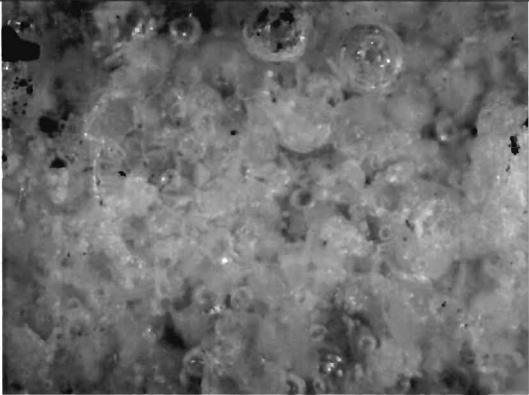
Conform Tabelului 2, se constata o crestere semnificativa a coeziunii acoperirii in cazul variantei experimentale 3.

### Exemplul 3

Rezistenta la zgariere a acoperirilor materialelor (conform exemplului 2) a fost determinata conform standardului ASTM G 171 – 03, utilizand un indentor Rockwell cu vârful diamantat, având unghiul de  $120^\circ$  și o rază de racordare de  $200\ \mu\text{m}$ .

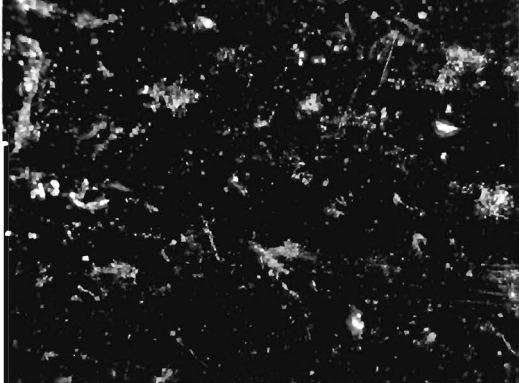
Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul 3 comparativ cu cele obtinute pentru cele doua probe martor realizate conform exemplului 2.

Tabel 3

Nr. Compozit	Rezistenta la zgariere (GPa)	Imagini reprezentative dupa testarea rezistentei la zgariere
1	0.02980	
2	0.05495	





3	0.55203	
---	---------	--

Conform Tabelului 3, se constata o crestere semnificativa a rezistentei la zgariere in cazul variantei experimentale 3, comparativ cu varianta martor 1, corelat cu un efect de autoregenerare al compozitului.

#### **Exemplul 4**

Rezistenta la coroziune a materialelor acoperite (conform exemplului 2) a fost determinata conform ASTM D1654-08, speciemenle fiind expuse 240 ore testului de rezistența la coroziune prin pulverizare cu sare (utilizand solutie NaCl 5%), rezultatele fiind prezentate in Tabelul 4 (conform sistemului de notare prezentat in standardul ASTM D1654-08), comparativ cu cele obtinute pentru cele doua probe martor realizate conform exemplului 2.

Tabel 4

Nr. Compozit	Rezistenta la coroziune (rating conform ASTM D1654-08)
1	5
2	5
3	9

Conform Tabelului 4, se constata o crestere a rezistentei la coroziune semnificativa in cazul variantei experimentale 3, comparativ cu variantele martor.



## Revendicări

1. Material compozit **caracterizat prin aceea că** este compus dintr-o rășină epoxidică bi-component pe baza de apă disponibilă comercial și o componentă de umplutură funcțională, compozitul fiind realizat prin utilizarea unor rapoarte de amestecare de rășină epoxidică:întăritor:umplutura:apă de 1.6..2.2/1/3...8/1..5, iar umplutura este realizată din nisip cuarțos încălzit la 80°C timp de 2h, dimensiunea de particulă sub 0.15 milimetri, și componentele cu rol anticoroziv, oxid de zinc, dimensiune de particulă sub 100 micrometri și magnetită, dimensiune de particulă sub 500 micrometri, în raport 2,5...6/1/1,5...3).
2. Material compozit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prezintă un timp de lucrabilitate de 60 minute și un timp de uscare de 18 ore, la utilizarea materialelor în rapoarte de greutate 1,66/1/1,33/4,66 (rasina/întăritor/apă/umplutura) și o compoziție a umpluturii în rapoarte de greutate de 2 :1 :4 (magnetită :oxid de zinc :nisip cuarțos), amestecarea realizându-se cu un malaxor (viteza de rotație 350 rotații/minut), timp 1 minut (pentru amestecul de rasina/întăritor), urmat de adăugarea treptată a apei și apoi a umpluturii, sub agitare continuă, până la obținerea unei compoziții omogene (3 minute).
3. Material compozit conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** la aplicarea prin turnare directă pe suprafața unor epruvete metalice (7 cm x 15 cm) confecționate din oțel-carbon cu conținut mediu de carbon prezintă o creștere semnificativă a coeziunii acoperirii (nivel 1, conform standardului ISO 16276-2:2007).
4. Material compozit conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** la aplicarea prin turnare directă pe suprafața unor epruvete metalice (7 cm x 15 cm) confecționate din oțel-carbon cu conținut mediu de carbon prezintă o creștere semnificativă a rezistenței la zgariere (peste 0.55 GPa, determinată conform standardului ASTM G 171 – 03).
5. Material compozit conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** la aplicarea prin turnare directă pe suprafața unor epruvete metalice (7 cm x 15 cm) confecționate din oțel-carbon cu conținut mediu de carbon prezintă o creștere semnificativă a rezistenței la coroziune (nivel 9, rating determinat conform standardului ASTM D1654-08).

