



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00532

(22) Data de depozit: 18.06.2010

(41) Data publicării cererii:
30.12.2011 BOPI nr. 12/2011

(71) Solicitant:

- DOBRE TĂNASE, BD. IULIU MANIU NR.94-100, BL.18, ET.2, AP.49, BUCUREȘTI, B, RO;
- STROESCU MARTA CĂTĂLINA, ȘOS. IANULUI NR.29, BL.105B, SC.B, AP.65, BUCUREȘTI, B, RO;
- STOICA ANICUȚA, STR. BOBĂLNA NR.3, PLOIEȘTI, PH, RO;
- SÂRBU ANDREI, STR. VALEA OLTULUI NR. 16, BL.A28, SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- DOBRE TĂNASE, BD. IULIU MANIU NR. 94-100, BL.18, ET. 2, AP. 49, BUCUREȘTI, B, RO;
- STROESCU MARTA, ȘOS. IANULUI NR.29, BL.105B, SC.B, AP.65, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- STOICA ANCUȚA, STR. BOBĂLNA NR.3, PLOIEȘTI, PH, RO;

- SÂRBU ANDREI, STR. VALEA OLTULUI NR. 16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- DIMA ȘTEFAN OVIDIU, STR. ODOBEȘTI NR.5B, BL. M7B, SC.B, AP.72, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- UDREA ION, INTRAREA VASILE PĂUN NR.5, ET.5, AP.12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- MELINTE SERGIU ARISTIDE, STR. ALEXANDRU CEL BUN, NR.24, BL. T17A, SC.A, AP.1, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- CONSTANTIN SILVIANA, ȘOS. FUNDENI NR.4, BL.11C, SC.B, AP.51, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- JIPA IULIANA, ȘOS. IANULUI NR.5, BL.110, SC.A, ET.8, AP.38, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIT CU MATRICE POLIMERICĂ BICOMPONENT
PENTRU REABILITAREA TERMICĂ A CLĂDIRILOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit cu matrice bipolimerică, pentru reabilitarea termică a clădirilor. Compozitul conform invenției cuprinde o matrice anorganică de structurare, pe bază de ciment întărit, respectiv, ipsos întărit, nisip pentru controlul densității, ca material de umplere, și pentru controlul conductivității termice, granule de polistiren expandat tratate timp de 10 min, într-un amestecător cu ax oblic, cu un volum egal de soluție conținând 20 g/l NaOH, 50 g/l var nestins și ioni de cupru dozați în soluția de var stins la o concentrație de 0,6...0,9 g/l, ca mediu de compatibilizare între

matricea polimerică și cea anorganică, o emulsie 35% de poliacetat de vinil, și ca polimer de structurare a matricii, acid acrilic polimerizat *in situ*, materialul compozit rezultat prezintă, în funcție de rapoartele de dozare a componentelor, o densitate de 200...2000 kg/m³, o conductivitate termică de 0,055...0,185 W/(m grd) și o rezistență la comprimare de minimum 90 KN/m².

Revendicări: 2

Figuri: 1



Compozit cu matrice polimerica bicomponent pentru reabilitarea termica a cladirilor

Inventia a carei descriere se da in cele prezentate mai jos se refera la obtinerea unor noi sorturi de compozite cu continut ridicat din polistiren expandat sau deseuri din polistiren expandat, respectiv din alte deseuri polimerice si care au proprietati specifice folosirii lor la reabilitarea termica a cladirilor. Pentru fiecare caz de compozit, ce este revendicat ca solutie de obtinere, se precizeaza care sunt aplicatiile practice de interes imediat.

Consideratii privind elementele inventiei

Economisirea energiei sau, mai bine zis, folosirea rationala a acesteia reprezinta, alaturi de aplicarea tot mai sustinuta de surse de energie alternativa, una din marile provocari ale societatii postindustriale. Cu referire directa la sistemele de habitat, reabilitarea termica a acestora, respectiv dezvoltarea lor, cu minimizarea pierderilor de energie, sunt solutii tehnice importante subscrise cerintei de economosire a energiei. La modul concret, aceasta solutie are in vedere protejarea constructiilor cu straturi din materiale usoare, cu conductivitate termica inferioara celei caracteristice materialului de baza. Sunt foarte cunoscute astfel de realizari materializate prin izolatiile cu polistiren expandat (PSE), caracterizate prin aceea ca materialul izolant se prezinta sub forma de placi cu greutate specifica intre 60 si 600 kg/m³ si conductivitate termica efectiva intre 0.08 si 0.25 W/(m×grd); ele se aplica in formula sandwich pe una sau ambele fete ale peretelui de izolat, apeland in acest sens la fixare mecanica sau lipire cu adeziv. Mult mai putin cunoscute sunt cazurile in care polistirenul expandat este utilizat ca element de baza al unor compozite cu rol de izolare termica si care pot avea diverse forme de prezentare, mergand de la mortare uscate pana la placi, caramizi, blocheti etc. Aceste solutii de izolare ce implica, intr-un fel sau altul, dispersarea granulelor poroase din PSE in masa de beton sau mortar prezinta avantaje fata de metoda sandwich exprimate prin aceea ca elimina sau diminueaza: a) condensarea umiditatii in material; b) dezvoltarea coloniilor de insecte sau a celor de animale mici in golurile mari ale materialului; c) riscul de accelerare a focului sau a fumegarii in caz de incendiu. Reducerea consumului de energie in exploatarea constructiilor, legata de producerea de materiale termoizolante supereficiante si de problema reciclarii unor deseuri industriale sau din gospodarii, a devenit o problema de mare actualitate. Sunt intalnite astazi o serie de compozite, mai mult sau mai putin usoare si chiar bune termoizolatoare, care contin ca material de umplere deseuri din sticla [1], cenusa de termocentrala [2, 3], pulpa de hartie rezultata din fabricatie sau din procesarea colectei de hartie [4], deseuri acril-butadien-stirenice [5], resturi din sarme de otel [6], caramizi usoare, maruntite sau resturi de expandate tocate [7], pudra de cauciuc, cauciuc de anvelope (inclusiv insertia tocata) precum si deseuri de cabluri electrice tocate [8]. Polistirenul expandat si deseurile sale au in acest sens multe utilizari dintre care se mentioneaza: a) utilizarea acestuia ca adaos in beton in domeniul de concentratie volumica de 10% - 30% cand reduce densitatea betonului de la 2455 kg/m³ la 2080 kg/m³ si-i confera o mai buna stabilitate la solcitare prin cicluri de inghet - dezghet [9]; b) adaugarea deseurilor maruntite de polistiren expandat ca umplutura in materialele pe baza de ghips, inclusiv la rigips, cand se ajunge la compozite usoare de 200 - 600 kg/m³ care au conductivitatea termica intre 0.15 si 2 W/(m×grd) [10]; c) reluarea deseurilor maruntite de polistiren expandat ca parte de materie prima la fabricarea placilor de termoizolare [11]. In toate cazurile, aderenta componentilor discreti ai compozitului la matricea de fixare a acestora este foarte importanta in procesul de fabricare al acestuia. In cazul in care componentii discreti ai compozitului sunt de tip polimeric, data fiind diferenta mare de structura si comportament intre acestia si matricea anorganica derivata din ciment, in procedura de realizare a unui astfel de compozit trebuie sa se realizeze conditii de natura fizico-chimica care sa duca la crearea unor interactiuni puternice intre polimer si matrice [12-14]. Problema interactiunii intre componentele discrete ale compozitului cu matrice anorganica pe baza de ciment ia forme specifice in special dupa natura acestora. In anumite conditii si, mai ales, in cazurile in care componenta discreta in compozit este de natura polimerica, rezultanta fortelor de interactiune se manifesta printr-o actiune ce separa, in faza de formarea a compozitului, solidul de suspensia de inglobare, actiune cunoscuta sub numele de *ne-udare* (*non-*

FORM. B 01 - cititi Ghidul de completare

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI	
Cerere de brevet de inventie	
Nr. a 206	cc 532
18-06-2010	
Data depozit	

wetting). In conditii de non-weting intarirea suspensiei, datorita reactiei de priza a componentilor din suspensia de inglobare, conduce la craparea compozitului, intrucat fazele devin segregate [15]. Pentru acest tip de compozite cerinta de a ajunge la materiale finite cu conductivitate termica mica, apte a fi folosite la controlul intrarii sau evacuarii caldurii din incinte, impune ca raportul volumic polimer/suspensie de inglobare sa fie cat mai mare, iar polimerul sa fie cat mai poros, intrucat in pori trebuie sa ramana cat mai mult aer (cel mai bun izolant termic). Cresterea continutului de aer sau gaz in compozit poate fi obtinuta si prin actiune in faza de suspensie prin formarea acesteia dintr-o spuma persistenta, sau din generarea in aceasta, prin reactii chimice, a unor gaze [16,17].

O a treia solutie de a avea compozite cu comportare termoizolatoare, cu continut de polistiren expandat, consta in a realiza o matrice polimerica bicomponenta cu granulele de PSE drept component discret, in care sa se disperseze componentii anorganici ce dau reactii de priza impreuna cu aditivii de compatibilizare a fazelor. Ideea acestei solutii este noua si ea se diferentiaza net de solutiile in care, intr-o matrice polimerica adusa la starea de lichid prin solubilizare in dizolvant sau prin topire, se aduc componentii minerali, cu sau fara poluanti, astfel incat, pe aceasta baza, sa se dezvolte o aplicatie punctuala [18]

Prezenta solicitare de brevet are in vedere o noua tehnologie de obtinere si de aplicare a unor compozite cu proprietati de izolare termica, in care polistirenul expandat granular, sau provenit din reciclare, formeaza componentul dispersat in matricea polimerica bicomponent, la nivele de concentratie ce asigura controlul densitatii si a conductivitatii termice a acestor materiale.

Descrierea inventiei:

Compozit cu matrice polimerica bicomponent pentru reabilitarea termica a cladirilor

Tehnologia dezvoltata pentru obtinerea compozitelor cu matrice polimerica bicomponent, de conductivitate termica scazuta, este data schematic prin schema operatiilor unitare (SOP), prezentate in figura 1. La modul concret, aici este cazul fluxului tehnologic pentru compozitul in care matricea anorganica este dezvoltata pornind de la ciment portland. Operatiile si materialele din schema tehnologica, mai sus mentionata, sunt comune tuturor cazurilor in care se sintetizeaza un compozit formulat ca produs prin forma si compozitia sa in constituinti.

In preambulul descrierii se precizeaza care sunt cerintele de calitate impuse materiilor prime considerate in schema tehnologica din figura 1. In schema redata nu este trecuta si faza de tratare cu compatibilizant pe baza de solutie de poliacetat de vinil. Este recomandat ca adaugarea acestuia sa se faca la sfarsitul etapei de amestecare II.

Figura 1. Schema operatiilor unitare la fabricarea compozitelor cu matrice polimerica bicomponent

Cimentul utilizat la obtinerea de noi compozite pentru reabilitarea termica a cladirilor a fost ciment Portland conform STAS 10092/1978 (echivalent european SR EN 197-1/2002), caracterizat in principal prin aceea ca are compozitia in oxizi si sulfati dupa cum urmeaza: Oxid de calciu (CaO) – 61-67%, dioxid de siliciu (SiO_2) – 19-23%, Oxid de aluminiu (Al_2O_3) – 2.5-6%, Oxid feric (Fe_2O_3) – 0-6%, sulfati 1.5 – 4.5%. El trebuie sa fie nu mai vechi de 6 luni, sa nu aiba mai mult de 3% umiditate, sa nu prezinte aglomerari, iar finetea macinarii sa fie exprimata printr-un diametru mediu de volum de sub 50 micrometri.

Apa folosita in dezvoltarea lucrarii de fata a fost apa curenta de calitate potabila, caracterizabila cantitativ printr-o conductivitate electrica de pana la 300 μS .

Varul uscat, sau mai corect varul stins, este identificat ca pulbere uscata de hidroxid de calciu cu puritate peste 75% si care are o umiditate ce nu depaseste 3,5%.

Granulele de **PSE sortat 0.5-3 mm** pot avea ca origine principala materialul separat din colecta urbana. Pentru a asigura conditiile de marime ceruta, deseurile din PSE separate din colecta trebuiesc maruntite. Prima solutie de maruntire eficienta a acestora a fost cea a folosirii unei mori cu ciocanele in care sita de refuz este de 3.5 mm, iar alimentarea cu deseuri se face dintr-un orificiu in care deseurile sunt spalate sub jet de apa. A doua solutie de maruntire care a dat rezultate a fost maruntirea intr-un dezintegrator cu ax vertical, cu doua randuri de cutite, si cu sita de refuz de 4mm in care materialul se alimenteaza printr-un orificiu unde se spala cu apa. Cu succes a fost folosit si polistirenul expandat granulat utilizat la fabricarea placilor din PSE.

Ipsosul de constructie se foloseste ca inlocuitor al cimentului, caz in care rezulta compozite

ce se supun restrictiilor impuse de acest material.

Solutia cu ioni de Cupru este reprezentata de un concentrat alcalin, obtinut pornind de la o solutie NaOH de 20 g/L in care se dozeaza, sub agitare, CuSO_4 pana la nivelul de concentratie de 50 g/L si apoi Na_2CO_3 astfel ca sa se ajunga la concentratia de 30g/L.

Emulsia de poliacetat de vinil (PAV) are concentratia in PAV de 35% si se prepara printr-un procedeu tipic de polimerizare in emulsie intr-o singura etapa, cu respectarea retetei data in tabelul 1.

Tabelul 1. Dozarea constituintilor si conditii de lucru la obtinerea unei emulsii de 35% PAV

Apa, (kg/kg susp.)	0.644
Monomer — Acetat de vinil (AV), (kg AV/kg susp.)	0.347
Emulgator — Dodecil sulfat de sodiu (SDS), (kg SDS/kg susp.)	0.05
Initiator radicalic — persulfat de potasiu (PK), (kg PK/kg susp.)	0.0035
Timp de reactie, (h)	5
Temperatura de reactie, ($^{\circ}\text{C}$)	45

Se precizeaza faptul ca trebuie respectat cu strictete timpul aferent polimerizarii, astfel incat conversia monomerului a fie aproape totala (min. 98%). In caz contrar, la procesarea compozitului, monomerul nereactionat duce la gonflarea particulelor de polistiren expandat, care astfel isi pierde porozitatea initiala. Gradul ridicat de polimerizare mai este cerut si de faptul ca monomerul nereactionat se elibereaza din emulsie, putand conduce la depasirea concentratiei limita de compusi organici volatili in spatiul de lucru.

Catalizatorii de polimerizare sunt reprezentati de sistemul redox de initiere pentru polimerizarea acidului acrilic, format din metabisulfid de sodiu (MS) si persulfat de potasiu (PK). Atat pulberea de metabisulfid de sodiu cat si cea de persulfat de potasiu trebuie sa aiba nivelul de calitate tehnic pur.

Monomerul reprezentat de acidul acrilic trebuie sa fie de calitate tehnica sau mai bun, fara a avea continut de oligomeri mai mare de 1,5 %

Pulberea de Aluminiu este produsul comercial cu minim 92% aluminiu, in care materialul activ este sub forma de particule, nu mai mari de 70 μ , acoperite cu un strat micronic de colofoni.

1. Solutie tehnologica privind obtinerea PSE tratat.

In schema operatiilor unitare, prezentata in figura 1, cu referire la granulele de PSE, se arata ca acestea, pentru a fi folosite in proces, trebuie tratate in vederea compatibilizarii cu matricea anorganica a compozitului. La modul concret acest tratament consta in contactarea, prin amestecare, intr-un amestecator cu ax oblic, a unui volum dat de granule cu volum egal de solutie alcalina de hidroxid de calciu si hidroxid de sodiu, obtinuta prin dozarea intr-o solutie de NaOH 20 g/L a varului pana la nivelul de concentratie de 50 g/L. Dupa o durata de contactare de 10 minute, amestecul se toarna pe o sita cu ochiuri mai mici de 0.5 mm (filtrare), care separa solutia alcalina de granulele de polistiren. Granulele de polistiren tratate se usuca in curent de aer, cel mai bine intr-un uscator in stat fluidizat. Granulele uscate se pot stoca in vederea folosirii lor ulterioare. In cazul fabricarii in banda a compozitelor cu matrice bipolimerica se poate continua cu materialul umed dar scurs. Solutia de hidroxid de calciu remanenta se completeaza si se refoloseste; nu este recomandata pastrarea indelungata din cauza carbonarii acesteia. Pentru a conferi granulelor de PSE o activitate antimicrobiana, se poate proceda la dozarea, in solutia de var stins, a solutiei cu ioni de Cupru, astfel incat nivelul concentratiei ionilor Cu^{+2} in solutia de tratare sa fie cuprins intre 0.6 si 0.9 g/L. In acest caz granulele, atat cele uscate, cat si cele umede, contin in pori si pe suprafata, sorbiti fizic, compusi de cupru ce vor conferi proprietatea mentionata.

2. Retete de lucru si metodologia procesarii

In tabelul 2 sunt prezentate retetele de lucru pentru cateva din cele mai interesante cazuri de compozite cu matrice bipolimerica. Cele cu continut de granule PSE, cu sau fara adaos de Al ca agent de porogenerare, se raporteaza la martorul B1. Tot in acest tabel este dat si timpul de intarire,

definit ca timpul trecut de la adaugarea in masa de sinteza a catalizatorului redox de polimerizare a acidului acrilic pana la depasirea starii de gel. Acest timp este legat de temperatura de sinteza care in cazurile prezentate a fost de 25°C.

Tabelul 2. Compozitia de calcul a compozitului cu matrice bipolimerica si evolutia cu aceasta a timpului de intarire primara a compozitului.

Proba	Apa (kg/kg)	Ciment (kg/kg)	Acid acrilic (kg/kg)	Initiator redox ⁽¹⁾ (kg/kg) MS/PK	PSE (kg/kg)	Al (kg/kg)	Emulsie PACV35% (kg/kg)	Timp de intarire ⁽²⁾ (min)	Temp de reactie (°C)
B1	0.4615	0.4615	0.0738	0.0015/0.0015	0	0	0	4	25
B2	0.4615	0.457	0.0738	0.0015/0.0015	0.0046	0	0	10	25
B3	0.4615	0.446	0.0738	0.0015/0.0015	0.0046	0.0108	0	8	25
B4	0.301	0.3762	0.1581	0.0015/0.0015	0.0183	0	0.143	8	25
B5	0.301	0.338	0.1581	0.0015/0.0015	0.0183	0.056	0.143	10	25
B6	0.317	0.3762	0.167	0.0015/0.0015	0.0368	0	0.14	13	25
B7	0.301	0.301	0.1581	0.0015/0.0015	0.0376	0.0567	0.143	16	25
		Ipsos (kg/kg)							
B8	0.301	0.3762	0.158	0.0015/0.0015	0.0368	0	0.142	7	25
B9	0.301	0.301	0.158	0.0015/0.0015	0.0368	0.056	0.142	11	25
B10	0.301	0.3762	0.158	0.0015/0.0015	0.0185	0	0.142	9	25
B11	0.301	0.321	0.158	0.0015/0.0015	0.0185	0.056	0.142	12	25

In ceea ce priveste desfasurarea secventiala a sintezei acestor tipuri de materiale compozite, asa cum rezulta si din figura 1, pentru lucrul in sarje, se procedeaza dupa cum urmeaza: 1) se fixeaza masa compozitului brut si cu compozitia din tabelul 2 se calculeaza cantitatile de componentii necesari prepararii sarjei, 2) se alege tipul de prezentare a compozitului (placa, blocheti, forme profilate etc.) si se procedeaza la pregatirea formelor pentru turnare. 3) intr-un malaxor, convenabil ales, se adauga si se amesteca in urmatoarea ordine cimentul (ipsosul in cazul B8-B11), granulele de PSE, tratate conform descrierii de la paragraful 1, apa si emulsia de poliacetat de vinil (PACV), 4) se constata omogenizarea masei de sinteza cu obtinerea unei paste de viscozitate medie si granule de PSE uniform repartizate, dupa care se procedeaza la adaugarea acidului acrilic, 5) dupa 1-1.5 minute de amestecare se adauga componenta redox de polimerizare si imediat pulberea de Al, 6) se constata, prin cresterea viscozitatii, inceperea formarii rapide in masa de sinteza a acidului poliacrilic/simultan cu o usoara expandare, datorata inceperii degajarii de hidrogen din reactia Al cu apa din sistem, 7) masa de sinteza se toarna rapid in formele pregatite, procedand la acoperirea lor cu o folie de polietilena si o placa de nivelare, 8) dupa o ora, cand reactia de polimerizare s-a terminat complet, se indeparteaza placa de nivelare si folia de polietilena, lasand materialul in forma pana a doua zi cand acesta poate fi decofrat, 9) usarea normala, in curent de aer, finalizeaza obtinerea pieselor de compozit initial stabilite. Se precizeaza ca din momentul adaugarii catalizatorului de polimerizare si pana la finalizarea turnarii in forma durata de timp trebuie sa fie maxim la nivelul timpului de intarire din tabelul 2.

Datele din tabelul 3 arata cum se modifica densitatea (ρ), conductivitatea termica (λ) si rezistenta la compresiune (F_c) a probelor de compozit bipolimeric considerate in tabelul 2. Se observa ca dublarea concentratie de acid acrilic in masa de sinteza imbunatateste rezistenta la compresiune a compozitului, in timp ce cresterea concentratiei de granule PSE, respectiv a celei de pulbere de Al reduce densitatea si conductivitatea termica.

Tabelul 3. Valorile proprietatilor de caracterizare a compozitelor bipolimerice cu compozitia specificata in tabelul 2

Proprietate	Codul probei											Obs.
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	
F_c , (kN/m ²)	330	117	103	135	118	97	91	82	76	98	87	Valorile prezenatate sunt valori medii
λ (W/(m grd))	0.19	0.115	0.102	0.09	0.087	0.079	0.066	0.073	0.062	16.12	15.05	
P (kg/m ³)	2074	947	915	590	560	305	273	288	261	494	423	

Revendicari.

1. Procedeu de obtinere a unui compozit cu matrice bipolimerica, cu utilizare principala la reabilitarea termica a cladirilor, caracterizat prin aceea ca polimerul de control a conductivitatii termice si densitatii este reprezentat de granule tratate de PSE, iar polimerul de legare este acid poliacrilic si ca matricea anorganica este dezvoltata pe baza de ciment Portland, pentru care se dau compozitiile recomandate conform tabelului 2 si fluxul de sinteza asa cum rezulta din detalierea de la paragraful 2 al descrierii brevetului
2. Procedeu, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca dezvoltarea matricii anorganice a compozitului bipolimeric se face pe baza de ipsos de constructie.

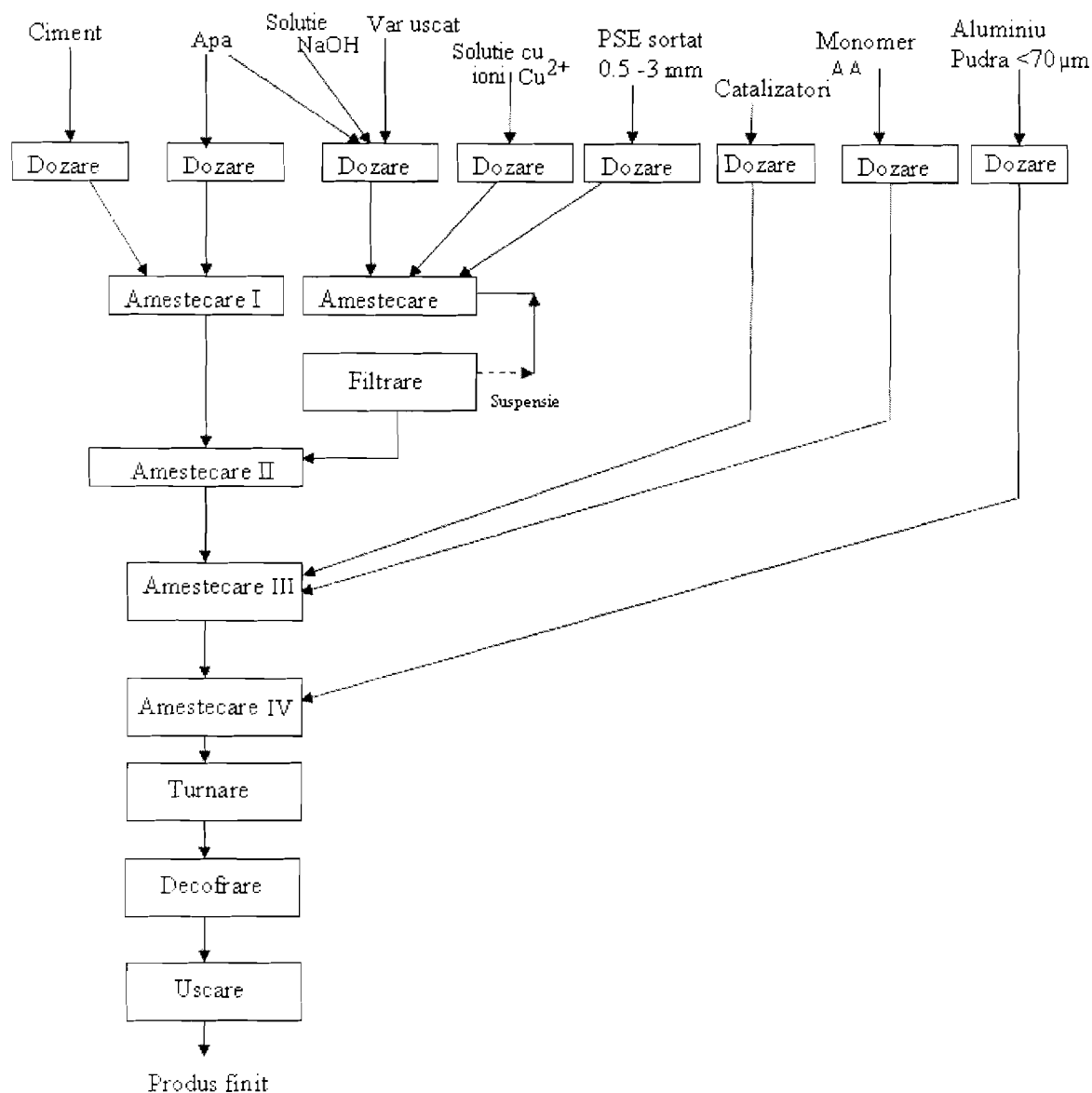


Figura 1. Schema operatiilor unitare la fabricarea compozitelor cu matrice polimerica bicomponent