



(11) RO 126666 B1

(51) Int.Cl.  
C09D 5/28 (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00965**

(22) Data de depozit: **12.10.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2013** BOPI nr. **10/2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.09.2011** BOPI nr. **9/2011**

(73) Titular:

- UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- ORBECI CRISTINA, STR.REPUBLICII, BL.V, SC.A, ET.3, AP.16, FIENI, DB, RO;
- DĂNCILĂ ANNETTE-MADELENE, ȘOS.GIURGIULUI NR.123, BL.4 B, SC.6, ET.7, AP.226, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• ONOSE CRISTIAN, ALEEA CISLĂU NR.5, BL.3 D, SC.1, ET.3, AP.21, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

• STĂNESCU PAUL OCTAVIAN, STR.VATRA DORNEI NR.9, BLE 4, SC.2, AP.30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

JP 2007046021 (A); TWI 247787 (B);  
WO 96/31565 A1

(54) **VOPSEA FLUORESCENTĂ CU EFECT DECORATIV**

Examinator: ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de inventie, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 126666 B1

# RO 126666 B1

Invenția se referă la o vopsea fluorescentă cu efect decorativ, obținută în mediu apăs, pe bază de lac acrilic, alcool polivinilic și pigmenti fluorescenti. Aceasta este de fapt un amestec obținut într-un mediu de dispersie tip lac acrilic diluabil cu apă, agent de îngroșare - alcool polivinilic și pigmenti fluorescenti. Vopsele rezultate au efect decorativ, sunt rezistente la acțiunea distructivă a agenților atmosferici, pentru utilizări diverse.

Cerințele calitative și necesitatea obținerii unor vopsele cât mai diversificate cu proprietăți foarte bine delimitate, cu aplicabilitate practică, au făcut ca cercetarea să se intensifice foarte mult. Pentru elaborarea prezentei inventii, s-au evaluat posibilitățile de utilizare a polimerilor fotosensibili în imprimări fotoluminescente, ținând cont atât de riscurile incompatibilității între mediul de dispersie utilizat și pigmenti, cât și de impactul produselor nou obținute asupra mediului înconjurător. Folosirea pigmentilor în vopsele urmărește scopuri decorative, protejarea suprafețelor, mărirea rezistenței peliculelor aplicate și alte scopuri speciale.

Se cunosc diferite compozitii de vopsele cu proprietăți fluorescente. Acestea prezintă dezavantaje prin aceea că formează pelicule cu rezistență mecanică slabă, rezistență slabă la acțiunea distructivă a agenților atmosferici, precum și un randament redus de fluorescentă. Pigmentii anorganici au avantaje în sensul unei rezistențe mari la intemperii și fluorescentă îndelungată. Radiația emisă de luminofor trebuie să interacționeze cu ochiul uman, care are sensibilitatea maximă pentru radiația cu  $\lambda_{max} = 555$  nm (vedere diurnă) și  $\lambda_{max} = 510$  nm (vedere nocturnă).

Pigmentii fluorescenti sunt soluții de coloranți cu diferite nuanțe (galben, roșu, portocaliu, verde și albastru), ce pot fi înglobați într-o răsină sintetică.

În general, un pigment fotoluminescent poate fi compatibil cu mulți aditivi și poate fi utilizat în multe medii de dispersie, cum ar fi acoperiri, vopsele, cerneluri, materiale plastice, paste de tipărire. De asemenea, el este larg utilizat la prepararea unor vopsele întrebuitățe în domeniul indicatoarelor, decorurilor, marcajelor de siguranță etc. Cele mai des întâlnite utilizări se referă la obiecte decorative din material plastic fosforescent monocolor sau multicolor, etichete, abțibilduri sau autocolante decorative fosforescente, ceramică și glazuri fosforescente, cauciucuri siliconice, marcaje de siguranță fluorescente imprimate pe folie fosforescentă, tablă de aluminiu, plăci de PVC transparente, ceramică fosforescentă etc.

Utilizările pigmentilor vizează diverse domenii, după cum urmează:

Vopsele fosforescente sunt larg utilizate pe șosele și în clădiri pentru marcaje de direcție, de siguranță, rute interioare și decorațiuni. Pelicula de vopsea reflectorizantă trebuie aplicată pe suprafață ca o peliculă de fond, înainte de aplicarea vopselei fluorescente, din cauză că fondurile întunecate absorb lumina și pot reduce luminescența cu peste 80%.

Cernelurile transparente, împreună cu pigmentii luminescenti, pot fi dispersate corespunzător, pentru a obține compozitii fluorescente utilizabile pentru scriere pe ecrane de mătase. Ele se utilizează pentru tipărire offset sau normală, desene luminoase, publicitate, picturi murale, montări teatrale, afișe, ceasuri și în numeroase alte domenii.

Tipărirea cu pigmenti luminescenti este o tehnică specială. Șabloanele imprimate cu pigment fosforescent, aplicate pe structură pot arăta ca niște cristale strălucind atrăgător în întuneric. Se poate crea de asemenea, un efect dinamic dacă șabloanele imprimate sunt realizate cu materiale cu luminescență diferită din punct de vedere al lungimii de undă a emisiei luminoase și din punct de vedere al timpului de stingere. Soluția imprimării cu pigmenti luminescenti poate fi larg utilizată pentru aplicații decorative pe textile, precum rochii de seară, tricouri și alte articole care urmează să fie purtate în întuneric, ca de exemplu uniforme militare, uniforme cu marcaje vizibile purtate de lucrătorii în subteran și plasatorii din sălile de spectacole.

Pigmenții fotoluminescenți pot fi dispersați în diferite rășini sau cauciucuri. Ei sunt formați din cristale dure și acestea pot duce la abraziunea suprafetelor interioare ale vaselor în care se adaugă rășina ceea ce conduce la scăderea performanțelor emisiei luminescente sau la decolorarea rășinii atunci când particulele de metal erodate se combină cu pulberea luminescentă. Din această cauză, se recomandă utilizarea unor vase din materiale tip: ceramică, sticlă sau plastic.

Peliculele fotoluminescente pot fi bucăți de PVC moale și flexibil, care se taie ușor la dimensiunile cerute, cu o foarfecă sau cu o stanță, pe care se aplică material fotoluminescent. Se pot utiliza suporturi din PVC cu sau fără adeziv pe spate. Adezivul permite ca filmul să fie lipit ușor pe orice suprafață dreaptă, fară urme de ulei sau grăsimi, chiar și în mediul exterior. El este un produs finit și poate fi utilizat pentru a realiza semne grafice și simboluri luminoase, desene (prin imprimare indirectă), etichete sau marcaje pentru trasee de dirijare și/sau utilizate în situații de urgență.

Acoperirile decorative sunt folosite în protecția și decorarea locuințelor.

Multitudinea de tipuri de vopsele decorative pot fi grupate generic în următoarele clase:

- vopsele exterioare de lemn;
- vopsele decorative pentru interior;
- vopsele pentru padimente;
- acoperiri exterioare pentru construcții.

Experiența îndelungată a vopsirilor decorative a scos în evidență un factor deosebit de important și anume durabilitatea unei acoperiri care nu este numai funcție de structura, respectiv de calitatea vopselei, ci de alți factori cum sunt starea suprafetei pe care se aplică vopseaua, caracteristicile structurale ale clădirii și specificul ocupării încăperilor respective, condițiile de climat în timpul procesului de aplicare. Decorările interioare s-au realizat mult timp cu vopsele pe bază de ulei, ele prezentând cea mai mare durabilitate și rezistență, deși peliculele obținute prin oxidarea uleiurilor siccative se degradează ușor la acțiunea combinată a ultravioletelor, la contactul cu apă și în general, ca urmare a proceselor de oxidare care au loc în mediu. Pentru a obține o uscare mai rapidă s-a trecut la o combinare între uleiurile vegetale și rășinile naturale și ulterior la rășinile sintetice. Aceste rășini se obțin fie în solvent, fie sub formă emulsionată. În prezent, cea mai mare parte a vopselelor folosite în interior sunt pe bază de rășini emulsionate.

Popularitatea rășinilor emulsionate se datorează în primul rând faptului că folosesc drept diluant apă și apoi datorită posibilității de a se aplica în mod asemănător cu zugrăvitul clasic. Rășinile emulsionate sunt stabilizate de două faze în care picăturile de rășină constituie fază dispersă, iar apă faza continuă. Cantitățile mici de agent de emulsionare înconjoară fiecare picătură de rășină și coloidul protector sau agentul de îngroșare în fază apoasă pot fi agentii de stabilizare. Vopselele decorative pentru interior se aplică pe suprafete tencuite cu mortar, ghips, ipsos, pereți prefabricați și lemn șlefuit. Suprafetele variază în porozitate și vâscozitate, în special suprafetele gletuite. Peliculele de vopsea au o adeziune excelentă pe tencuială, ciment și suprafață lemnosă și din acest motiv au fost acceptate pentru acoperirea suprafetelor interioare, în primul rând pentru ușurința cu care se aplică și cu care se pot curăța, dar și pentru uscarea rapidă și puterea mare de acoperire. Alte avantaje sunt netoxicitatea și neinflamabilitatea lor, având drept solvent apă.

În ceea ce privește senzația de culoare, la vopsele luminescente, aceasta este dată de absorbția selectivă a unor anumite lungimi de undă ale spectrului vizibil. Undele care nu sunt absorbite sunt reflectate și dau senzația de culoare. Aceasta dispare atunci când lumina vizibilă nu mai este prezentă. Există anumiți pigmenți care nu sunt numai reflectori ai luminii ci și surse

1 de lumină datorită faptului că absorb anumite tipuri de energie radiantă invizibilă, pe care o  
2 convertesc în lumină vizibilă. Când emisia de lumină suplimentară începează odată cu îndepăr-  
3 tarea sursei de energie, pigmentul este denumit fosorescent, iar când continuă un timp mai  
4 lung este denumit luminescent. Pentru a fi fluorescenti, coloranții trebuie să fie în soluție diluată.

5 În stadiul tehnicii, se regăsesc numeroase compozitii luminescente. Astfel, brevetul  
6 JP 2007046021 descrie o compoziție luminescentă, constituită dintr-un triester fosforic coordonat  
7 cu un ion de metal rar, inclusă într-un polimer organic sau anorganic cum ar fi o răsină acrilică,  
8 polistirenică, policarbonat, siliconică, epoxi alcool polivinilic, polivinilpirolidonă. De asemenea,  
9 brevetul TWI 247787 descrie o compoziție pentru o vopsea luminescentă care poate fi aplicată  
10 prin pulverizare și care conține 25-45% răsină acrilică, 25-35% pulbere luminescentă, 3-6%  
11 pulbere fluorescentă și alte adaosuri. Cererea de brevet WO 96/31565 se referă la un pigment  
12 fluorescent și o dispersie apoașă de pigment fluorescent folosită pentru diverse aplicații, consti-  
13 tută dintr-un polimer vinilic și un pigment fluorescent.

14 Problema tehnică pe care o rezolvă inventia constă în furnizarea unor vopsele fluo-  
15 rescente netoxice, cu rezistență și stabilitate sporită și aderență bună la substrat.

16 Vopseaua fluorescentă obținută în mediu aproape, conform inventiei, înălțură dezavantajele  
17 menționate, prin aceea că este constituită din 35...45 părți greutate lac acrilic cu densitatea  
18 1,05...1,10 g/cm<sup>3</sup>, 20...25 părți greutate alcool polivinilic cu masa volumetrică echivalentă cu  
19 400...600 kg/m<sup>3</sup>, 8...10 părți greutate pigment fluorescent reprezentat prin formula generală  
20 xMO.yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.mDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în care M=Sr, Ca, iar x=1,4, y=1,7, n=1, m=1 și, optional,  
21 10...25 % față de cantitatea de pigment, TiO<sub>2</sub>, rezultând o vopsea fluorescentă la o radiație UV  
22 cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul 360...380 nm, de preferat 365 nm.

23 Vopselele conform inventiei rezolvă o serie de inconveniente, referitoare la: rezistență,  
24 nocivitate, durată de iluminare. Prin aplicarea inventiei, se obțin următoarele avantaje:

- 25 - formează pelicule cu rezistență mecanică bună în diferite condiții de utilizare;  
26 - peliculele prezintă rezistență bună la umiditate și la acțiunea distructivă a agentilor  
27 atmosferici;  
28 - sunt lipsite de toxicitate și inflamabilitate;  
29 - au aderență bună la toate tipurile de vopsele peste care sunt aplicate;  
30 - oferă o durată a luminescenței remanente (în întuneric) sporită (circa 8 ore);  
31 - pelicula își păstrează elasticitatea și nu își modifică culoarea în timp;  
32 - sunt fotoreactive, schimbându-și culoarea (în funcție de proprietățile fotoreactive ale  
33 pigmentului luminescent utilizat în compozitie) din alb în verde, albastru, violet, roșu și albastru  
34 marin prin expunerea la radiație luminoasă ultravioletă cu lungimea de undă cuprinsă între  
35 360 și 380 nm.

36 Tendința de dezvoltare a lacurilor și vopseelor impune reducerea consumului de  
37 solventi organici și prin urmare a pericolului de poluare a mediului înconjurător, a pericolului de  
38 incendiu. Solvenți sunt necesari doar până la aplicarea lor și nu sunt constituenți ai peliculelor.  
39 Una din cele mai cunoscute rezolvări ale acestei probleme este înlocuirea solventilor organici  
40 cu apa. Obținerea produselor pe bază de rășini solubile în apă este mai dificilă decât a produ-  
41 selor solubile în solventi organici, deoarece există o mare varietate de posibilități în alegerea  
42 și combinarea diferitelor rășini sintetice existente. Avantajele produselor solubile în apă sunt  
43 următoarele: nu sunt inflamabile chiar dacă de multe ori conțin cantități reduse de solventi  
44 organici solubili în apă; nu sunt toxice ceea ce permite folosirea oricărora metode de aplicare fără  
45 a fi necesare instalații de ventilație; prezintă un preț de cost bun; se obțin pelicule cu capacitate  
bună de întindere.

# RO 126666 B1

|   |    |
|---|----|
| Conform invenției, aceste vopsele fluorescente se obțin pe baza unui mediu de dispersie tip lac acrilic diluabil cu apă, agent de îngroșare tip alcool polivinilic și pigmenti anorganici fotoluminescenți cu sau fără adăos de dioxid de titan necesar pentru estomparea nuanței vizibile prin expunere directă la lumina naturală.  | 1  |
| Vopsele solubile în apă, conform invenției, pot fi utilizate pentru aplicații decorative: zugrăveli, marcaje rutiere, tablouri, iluminare de urgență, acoperiri decorative, imprimări textile etc. Acestea se obțin printr-un procedeu simplu, economic, necostisitor; sunt vopsele care conțin drept mediu de dispersie lac diluabil cu apă, prin urmare nu conțin substanțe toxice; prezintă timp de uscare scurt sau mediu, compatibil cu tehnica de aplicare prin pulverizare sau vopsire și rezistență ridicată la agenții atmosferici; puterea de iluminare este mare.  | 5  |
| Vopseaua fluorescentă, conform invenției, este constituită dintr-un amestec de lac acrilic diluabil cu apă, alcool polivinilic ca agent de îngroșare și pigmenti fluorescenti. Agentul de îngroșare utilizat trebuie să fie de calitate ridicată, adică să asigure un produs omogen.  | 7  |
| Conform invenției, aceste vopsele fluorescente se obțin pe baza unui de lac acrilic diluabil cu apă, având densitatea $1,05\ldots1,10 \text{ g/cm}^3$ . În exemplele care urmează, a fost folosit lac acrilic seria 5050, producție ICAA București. Pentru obținerea unei viscozități adecvate, s-a utilizat ca agent de îngroșare alcool polivinilic cu masă volumetrică echivalentă cu $400\ldots600 \text{ kg/m}^3$ sau aracet industrial, de calitate ridicată. Pigmentii anorganici fotoluminescenți utilizați sunt pe bază de aluminat alcalino-pământos, fiind reprezentati de formula chimică generală $xMO.yAl_2O_3.nEu_2O_3.mDy_2O_3$ , în care $M=Sr, Ca$ , iar $x=1,4$ , $y=1,7$ , $n=1$ , $m=1$ . Aceștia sunt nepoluanti, netoxici, inodori și neradioactivi și emit energie sub formă de radiații luminoase în domeniul vizibil, timp de peste 10 h la întuneric, având o luminozitate și un timp de stingere de 30 ori mai mare în comparație cu produsele clasice de bază. Pigmentii utilizati pentru realizarea invenției au fost producție Sunshow Photoluminescent Pigment Co, Ltd tip Sunshow Glow SPG 264-388, SPGH 364-398, SPGB 366, SPB 364-366, SPP 366, CPO 366, CPR 366, CPY 366 sau similar. În unele situații pentru corectarea culorii la expunerea vopselei la lumină naturală se utilizează nanoparticule de dioxid de titan. Componentele au fost selectate astfel încât să se realizeze o balanță favorabilă între emulsiile polimerice și pigmenti. | 9  |
| Toate culorile rezultate trebuie folosite ca atare, deoarece amestecul cu vopsele tradiționale anulează proprietățile lor.  | 11 |
| În continuare, se dau 3 exemple nelimitative de realizare a invenției.  | 13 |
| <b>Exemplul 1.</b> Pentru obținerea unei vopsele cu emisie de culoare specifică pigmentului la expunere sub radiație luminoasă ultravioletă cu lungimea de undă $\lambda = 365 \text{ nm}$ , într-un reactor din sticlă sau inox, prevăzut cu agitator, se introduc sub agitare 40 ml lac acrilic diluabil cu apă, 20 g alcool polivinilic și se agită intens timp de o oră. Apoi se reduce turăția și se introduc 8 g pigment (roșu, viridian, albastru sau verde), agitând în continuare încă o jumătate de oră. Pigmentul fluorescent anorganic luminează puternic în nuanță caracteristică atunci când este expus unei radiații ultraviolete cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul 360...380 nm, preferabil 365 nm.  | 15 |
| <b>Exemplul 2.</b> Pentru obținerea unei vopsele cu emisie de culoare verde la expunere sub radiație luminoasă ultravioletă cu lungimea de undă $\lambda = 365 \text{ nm}$ , într-un reactor din sticlă sau inox, prevăzut cu agitator, se introduc sub agitare 40 ml lac acrilic diluabil cu apă, 20 g alcool polivinilic și se agită intens timp de o oră. Apoi se reduce turăția agitatorului și se introduc 8 g pigment anorganic cu emisie de culoare verde, 2 g dioxid de titan, continuând agitarea încă o jumătate de oră. Adaosul de dioxid de titan față de pigment este în raport gravimetric de 1:4. Pigmentul fluorescent anorganic luminează puternic în verde atunci când este expus sub o sursă de radiație ultravioletă cu lungimea de undă din intervalul de 360...380 nm, de preferat 365 nm.  | 17 |
|   | 19 |
|   | 21 |
|   | 23 |
|   | 25 |
|   | 27 |
|   | 29 |
|   | 31 |
|   | 33 |
|   | 35 |
|   | 37 |
|   | 39 |
|   | 41 |
|   | 43 |
|   | 45 |
|   | 47 |

# RO 126666 B1

1 Adaosul de dioxid de titan se introduce pentru a reduce intensitatea radiației vizibile prin  
2 expunerea vopselei la lumina naturală. Dioxidul de titan estompează culoarea prin expunere  
3 la lumina zilei, dar schimbă intensitatea fluorescentei la expunerea la UV, însă la întuneric  
luminescența rămâne nemodificată.

5 **Exemplul 3.** Pentru obținerea unei vopsele cu emisie de culoare verde la expunere sub  
7 radiație luminoasă ultravioletă cu lungimea de undă  $\lambda = 365$  nm, într-un reactor din sticlă sau  
9 inox prevăzut cu agitator se introduc sub agitare 40 ml lac acrilic diluabil cu apă, 20 g alcool  
11 polivinilic și se agită intens timp de o oră. Apoi se reduce turără agitatorului și se introduc 8 g  
13 pigment anorganic cu emisie de culoare verde împreună cu 0,8 g dioxid de titan, continuând  
15 agitarea încă o jumătate de oră. Pigmentul fluorescent anorganic luminează puternic în verde  
atunci când este expus sub o sursă de radiație ultravioletă cu lungimea de undă cuprinsă în  
domeniul 360...380 nm de preferat 365 nm.

13 Dioxidul de titan se introduce pentru a reduce emisia vizibilă prin expunerea vopselei  
la lumina naturală. Adaosul de dioxid de titan față de pigment este în raport gravimetric de 1:10,  
15 ceea ce conduce la obținerea unei vopsele cu calități superioare din punct de vedere al utilizării  
ei în timpul zilei.

# RO 126666 B1

## Revendicare

Vopsea fluorescentă, obținută în mediu apă, caracterizată prin aceea că este constituită din 35...45 părți greutate lac acrilic cu densitatea 1,05...1,10 g/cm<sup>3</sup>, 20...25 părți greutate alcool polivinilic cu masa volumetrică echivalentă cu 400...600 kg/m<sup>3</sup>, 8...10 părți greutate pigment fluorescent, reprezentat prin formula generală  $xMO.yAl_2O_3.nEu_2O_3.mDy_2O_3$ , în care M=Sr, Ca, iar x=1,4, y=1,7, n=1, m=1 și, optional, TiO<sub>2</sub> în raport de 1:10...1:25 față de cantitatea de pigment, rezultând o vopsea fluorescentă la o radiație UV cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul 360...380 nm, de preferat 365 nm.

1

3

5

7

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 971/2013