



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00894**

(22) Data de depozit: **24/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/08/2020** BOPI nr. **8/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. **5/2018**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **CHIMCOLOR S.R.L., STR. VAPORUL LUI ASSAN NR.4, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **RĂDIȚOIU VALENTIN, STR. PETRE ANTONESCU NR.5, BL. T 3 C, ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **WAGNER LUMINIȚA EUGENIA, STR. ROTUNDĂ NR. 4BIS, BL. H19B, SC. B, ET. 2, AP. 31, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **RĂDIȚOIU ALINA, STR. PETRE ANTONESCU NR.5, BL. T 3 C, ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **AMĂRIUȚEI VIORICA, BD. TIMIȘOARA NR.69, BL. C 13, SC. C, ET.9, AP.114, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **RADULY FLORENTINA MONICA, ȘOS. MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC. B, ET.10, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PĂRȘU DUMITRU, STR. VAPORUL LUI ASSAN NR. 4, BL. 4, SC. 4, AP. 99, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PĂRȘU LENUȚA, STR. VAPORUL LUI ASSAN NR. 4, BL. 4, SC. 4, AP. 99, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PĂRȘU MIHAI, STR. VAPORUL LUI ASSAN NR. 4, BL. 4, SC. 4, AP. 99, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2011123712 A2; US 4028118

(54) **COMPOZIȚII PELICULOGENE TERMOCROME
HIDROSOLUBILE PENTRU STRUCTURI DE CONSTRUCȚII,
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**



1 Invenția se referă la compoziții peliculogene termocrome diluabile cu apă, utilizate pentru
acoperirea suprafețelor elementelor exterioare ale construcțiilor.

3 Pe baza schimbării de culoare a compozițiilor termocrome, ca răspuns la fluctuațiile de
temperatură, au fost dezvoltate materiale de acoperire pentru construcții conținând astfel de
5 compoziții care conduc la reducerea costurilor cu încălzirea/răcirea construcțiilor și, în
consecință, la reducerea impactului asupra mediului datorat combustibililor fosili utilizați ca
7 sursă de energie.

Se cunosc compoziții de acoperire pentru diferite tipuri de suprafețe, constituite în
9 principal dintr-o emulsie a unei rășini polimerice, pigmenti, îngroșători, agenți conservanți,
agenți dispersanți, stabilizatori la fotodegradare, cosolvenți, antispumanti și materiale de
11 umplură. Astfel, brevetul **US 6171524** descrie acoperiri termocrome cu coloranți cristale
lichide, în care colorantul este înglobat într-un strat de acoperire ce aderă la substrat, iar peste
13 acesta se depune, prin pulverizare, un al doilea strat ce se reticulează și conferă rezistență la
factori atmosferici și abraziune. Astfel de acoperiri sunt aplicate la colorarea unor echipamente
15 sportive.

Se cunosc, din cererea de brevet **US 2012/025386 A1**, acoperiri termocrome conținând
17 microcapsule cu amestecuri termocrome înglobate în rășini epoxidice, poliesterice, uretanice
sau acrilice ce permit un conținut ridicat de solide, în prezența unui dispersant și într-un solvent
19 polar utilizat pentru reglarea viscozității. Rășinile, în prezența unui întăritor potrivit, formează
pelicule aderente, elastice și rezistente, utilizabile în special pentru suprafețe metalice.

Conform cererii de brevet **US 2016/0297975 A1**, sunt cunoscute materiale termocrome
21 conținând microcapsule cu amestecuri de leucoderivați ai unor coloranți, developanți și solvenți
dispersate în matrici polimerice de tipul policlorurii de vinil, poliuretanilor, poliolefinelor, poli-
23 carbonatului, poliacrilonitrilului, polivinilpirolidonei, polistirenului sau alcoolului polivinilic, care,
în prezența unor materiale ce furnizează reflectantă ridicată, au fost propuse pentru acoperiri
25 utilizabile la controlul temperaturii unei suprafețe. Aceste materiale au domeniul temperaturii de
tranziție cuprins între 25...35°C.

Brevetul **US9222015 B2** prezintă un material peliculogen termocrom pentru acoperișuri,
29 format din multe straturi, primul conținând compusul termocrom dispersat într-o rășină
poliureică, al doilea strat format dintr-un material de blocare a radiației UV dispersat într-o
31 rășină, opțional un strat cu reflectanță foarte mare aplicat direct pe substrat. Rășinile utilizate
sunt poliuretanice, epoxidice, acrilice, siloxanice sau poliureice, iar materialele termocrome sunt
33 amestecuri cu leucoderivați ai unor coloranți sau coloranți microîncapsulați.

Dezavantajele sistemelor prezentate constau în: variația mare a temperaturii de tranziție
35 după aplicarea straturilor succesive de materiale peliculogene (până la diferențe de zeci de
grade față de temperatura de tranziție intrinsecă a sistemului termocrom, în funcție de grosimea
37 stratului protector), variații mari ale culorii obținute din cauza diferențelor dintre indicii de
refracție ai materialelor peliculogene corespunzătoare diferitelor straturi depuse și a efectului
39 translucid obținut, consum mare de compuși termocromi pentru obținerea unor colorări intense
din cauza conținutului mare de rășini atât din coaja microcapsulelor, cât și din materialele
41 peliculogene multistrat, precum și din cauza conținutului mare de agenți de blocare UV.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor și a
43 rapoartelor dintre acestea, precum și a condițiilor de lucru care să asigure obținerea printr-un
procedeu simplu a unor compoziții peliculogene care au o putere mare de acoperire, o aderență
45 bună la suport și rezistență termică la intemperii și fotooxidare.

Compozițiile peliculogene termocrome hidrosolubile obținute conform invenției sunt
47 constituite din: 1...20% în greutate materiale termocrome microîncapsulate, 1...10% în greutate
pigment pentru fond, 10...50% în greutate material de umplură, 5...30% în greutate rășină

RO 132580 B1

emulsionată, 0,5...15% în greutate aditiv reologic, 0,1...5% în greutate aditiv antispumant, 0,1...2% în greutate aditiv antimucegai, 0,1...5% în greutate agent de dispersare, 0,1...10% în greutate agent de coalescență, 10...30% în greutate apă demineralizată, și au un pH cuprins între 6,5...9,5. 1 3

Procedeul de obținere a compozițiilor peliculogene termocrome hidrosolubile, conform invenției, constă în aceea că dispersarea materialelor termocrome încapsulate se realizează în compoziția peliculogenă obținută prin prepararea într-o primă etapă a amestecului de agenți și aditivi prin adăugarea unui agent de dispersare ales dintre poli-acrilat de sodiu (grad de polimerizare $n = 1000...5000$) și polietilen glicol cetileter (grad de etoxilare $n = 6...40$), la un raport masic agent de dispersare:material termocrom încapsulat 0,05...1:1 și a unui agent de coalescență ales dintre 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 1-butexi-2-propanol și 2-(2-butoxi-pro-poxi)propan-1-ol, la un raport masic agent de coalescență material termocrom încapsulat 0,01...0,5:1, în prezența unui aditiv antispumant ales dintre ulei de parafină, ulei de silicon, 2-etil-1-hexanol și 1-octanol, la un raport masic aditiv antispumant:material termocrom încapsulat 0,01...0,1:1 și a unui aditiv antimucegai ales dintre 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 2-octil-2H-izotiazol-3-onă, 2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 1,2-benzoizotiazol-3-onă, la un raport masic aditiv antimucegai:material termocrom încapsulat 0,01...0,1:1, în apa demineralizată care conține rășină emulsionată aleasă dintre rășină stiren - alchidică, rășină stiren - butadienică și rășină stiren - acrilică, la un raport masic rășină emulsionată:material termocrom încapsulat 0,5...3:1, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a pigmentului de fond ales dintre dioxid de titan, dioxid de zirconiu, oxid de zinc, goetită și hematită, la un raport masic pigment de fond:material termocrom încapsulat 0,01...2:1 și a materialului de umplutură ales dintre carbonat de calciu, talc, mică, silice, alumină și bentonită, la un raport masic material de umplutură: material termocrom încapsulat 1...10:1, iar în final, dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la acesta a aditivului reologic ales dintre hidroxietilceluloză, metilceluloză și carboximetilceluloză, la un raport masic aditiv reologic:material termocrom încapsulat 0,05...3:1 și corectând pH-ul la 6,5...9,5 prin adăugarea unei substanțe cu caracter bazic aleasă dintre soluție apoasă de hidroxid de potasiu 5% în greutate, trietanolamină și soluție de amoniac 25% în greutate. 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29

Materialul termocrom (având temperatura de tranziție cuprinsă între 31...65°C) poate fi ales dintre complexii unor fenoli polihidroxilici cu lactone ale unor coloranți trifenilmetanici sau xantenici microîncapsulați în rășini melamin-formaldehidice, cum ar fi: Galben strălucitor HLY-310, Roșu HLR-410, Verde malachit HLG-615, Albastru safir HLB-810, Negru HLB-700 (HaLi Industrial Co. Ltd. - China). 31 33

Invenția prezintă următoarele avantaje: 35

- materialele de acoperire termocrome reduc temperatura suprafețelor în timpul verii și mențin o temperatură mai ridicată în timpul iernii, contribuind la reducerea consumurilor energetice pentru aer condiționat, respectiv pentru încălzire; 37

- îmbunătățesc durabilitatea suprafețelor pe care sunt aplicate prin reducerea expunerii acestora la diferențe mari de temperatură; 39

- contribuie la diminuarea efectului de "insulă de căldură" ce se manifestă în marile aglomerări urbane pe timpul verii, respectiv întârzie formarea gheții pe suprafețe acoperite în timpul iernii; 41 43

- se obține o gamă largă de culori și temperaturi de tranziție, în funcție de compoziția microcapsulelor cu amestecuri termocrome și de pigmentii de fond cu care se amestecă; 45

- acoperirile obținute pe structuri de construcții exterioare și interioare au rezistențe fizico-chimice, fotochimice și termice foarte bune; 47

RO 132580 B1

1 - compozițiile peliculogene termocrome hidrosolubile prezintă o stabilitate mare a
dispersiilor la stocare, îngheț și acțiunea microorganismelor, și se încadrează într-o clasă de
3 risc ecotoxicologic redusă;

- mărirea valorii de utilizare prin folosirea materialelor termocrome cu tranziție colorat-
5 incolor, împreună cu pigmenți cu indice de reflexie ridicat ce îmbunătățesc efectul obținut pe
timp de vară.

7 Se prezintă, în continuare, patru exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

9 Se amestecă, sub agitare, la temperatura de 20°C, 2,37 kg poliacrilat de sodiu (n =
1000), 6,1 kg 2-(2-butoxi)propan-1-ol, 0,59 kg 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă și
11 1,13 kg 2-etil-1-hexanol cu 51 kg rășină stiren - alchidică emulsionată cu 118,6 kg apă demine-
ralizată. După omogenizarea amestecului, se dispersează sub agitare 59,3 kg dioxid de titan,
13 apoi la suspensia rezultată se adaugă, sub agitare, 284,6 kg carbonat de calciu. În final, la com-
poziția rezultată se adaugă 62,25 kg hidroxietilceluloză, 31,1 kg Galben strălucitor HLY-310 și
15 se corectează pH-ul amestecului la 7,5 cu o soluție apoasă de hidroxid de potasiu 5% în
greutate, obținându-se 620 kg compoziție peliculogenă termocromă care conține: 5% Galben
17 strălucitor HLY-310, 9,6% dioxid de titan, 45,9 % carbonat de calciu, 8,2% rășină stiren-
alchidică, 10% hidroxietilceluloză, 0,4% poliacrilat de sodiu (n = 1000), 1% 2-(2-butoxi)pro-
19 poxi)propan-1-ol, 0,1% 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,2% 2-etil-1-hexanol și 19,6% apă
demineralizată.

Exemplul 2

21 Se amestecă, sub agitare, la temperatura de 20°C, 3,8 kg poliacrilat de sodiu (n = 1000),
23 5,9 kg 2-butoxi)etanol, 0,7 kg 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 1,2 kg 1-octanol cu 53 kg
rășină stiren-acrilică emulsionată cu 83,3 kg apă demineralizată. După omogenizarea ames-
25 tecului, se dispersează sub agitare 39,4 kg oxid de zinc, apoi la suspensia rezultată se adaugă,
sub agitare, 230,1 kg carbonat de calciu. În final, la compoziția rezultată se adaugă 57,4 kg
27 metilceluloză, 40,2 kg Roșu HLR-410, și se corectează pH-ul amestecului la 8,5 cu o soluție de
amoniac 25% în greutate, obținându-se 515 kg compoziție peliculogenă termocromă care
29 conține: 7,8% Roșu HLR-410, 7,7% oxid de zinc, 44,7% carbonat de calciu, 10,3% rășină stiren-
acrilică, 11,1% metilceluloză, 0,1% poliacrilat de sodiu (n = 1000), 1,1% 2-butoxi)etanol, 0,7%
31 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă 0,2% 1-octanol și 16,3% apă demineralizată.

Exemplul 3

33 Se amestecă, sub agitare, la temperatura de 20°C, 4,5 kg polietilen glicol cetileter (grad
de etoxilare n = 22), 6,4 kg 2-etoxi)etanol, 0,9 kg 2-octil-2H-izotiazol-3-onă și 1,8 kg ulei de
35 silicon cu 72 kg rășină stiren-alchidică emulsionată cu 88,9 kg apă demineralizată. După
omogenizarea amestecului se dispersează sub agitare 46,3 kg dioxid de titan, apoi la suspensia
37 rezultată se adaugă, sub agitare, 245,3 kg bentonită. În final, la compoziția rezultată se adaugă
59,1 kg carboxietilceluloză, 46,8 kg Albastru safir HLB-810 și se corectează pH-ul amestecului
39 la 7 cu o soluție apoasă de hidroxid de potasiu 5% în greutate, obținându-se 572 kg compoziție
peliculogenă termocromă care conține: 8,2% Albastru safir HLB-810, 8,1% dioxid de titan,
41 42,9% bentonită, 12,6% rășină stiren-alchidică, 10,3% carboxietilceluloză, 0,8% polietilen-
glicolcetileter (grad de etoxilare n = 22), 1,1% 2-etoxi)etanol, 0,16% 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-
43 3-onă, 0,3% ulei de silicon și 15,54% apă demineralizată.

Exemplul 4

45 Se amestecă, sub agitare, la temperatura de 20°C, 3,8 kg poliacrilat de sodiu (n = 1000),
5,1 kg 1-butoxi-2-propanol, 0,7 kg 2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 1,5 kg ulei de silicon cu 70 kg
47 rășină stiren-acrilică emulsionată cu 80,6 kg apă demineralizată. După omogenizarea
amestecului se dispersează sub agitare 50,6 kg goetită, apoi la suspensia rezultată se adaugă,

RO 132580 B1

sub agitare, 189,1 kg alumină. În final, la compoziția rezultată se adaugă 55,2 kg carboxietilceluloză, 53,4 kg Verde malachit HLG-615 și se corectează pH-ul amestecului la 8 cu o soluție de amoniac 25% în greutate, obținându-se 510 kg compoziție peliculogenă termocromă care conține: 10,5% Verde malachit HLG-615, 10% goetită, 37,1% alumină, 13,7% rășină stiren-acrilică, 10,8% carboxietilceluloză, 0,7% poliacrilat de sodiu ($n = 1000$), 1% 1-butoxi-2-propanol, 0,14% 2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,3% ulei de silicon și 15,76% apă demineralizată.

1
3
5
7

Revendicări

1. Compoziții peliculogene termocrome hidrosolubile pe bază de materiale termocrome microîncapsulate, pigment, rășină și aditivi, diluabile cu apă, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din: 1...20% în greutate materiale termocrome microîncapsulate, 1...10% în greutate pigment pentru fond, 10...50% în greutate material de umplutură, 5...30% în greutate rășină emulsionată, 0,5...15% în greutate aditiv reologic, 0,1...5% în greutate aditiv antispumant, 0,1...2% în greutate aditiv antimucegai, 0,1...5% în greutate agent de dispersare, 0,1...10% în greutate agent de coalescență, 10...30% în greutate apă demineralizată, și au un pH cuprins între 6,5...9,5.

2. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** pigmentul pentru fond este ales dintre: dioxid de titan, dioxid de zirconiu, oxid de zinc, goetită și hematită.

3. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** materialul de umplutură este ales dintre: carbonat de calciu, talc, mică, silice, alumină și bentonită.

4. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** rășina emulsionată este aleasă dintre: rășină stiren-alchidică, rășină stiren-butadienică și rășină stiren-acrilică.

5. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** aditivul reologic este ales dintre: hidroxietilceluloză, metilceluloză și carboximetilceluloză.

6. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** aditivul antispumant este ales dintre: ulei de parafină, ulei de silicon, 2-etil-1-hexanol și 1-octanol.

7. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** aditivul antimucegai este ales dintre: 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 2-octil-2H-izotiazol-3-onă, 2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 1,2-benzoizotiazol-3-onă.

8. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** agentul de dispersare este ales dintre: poliacrilat de sodiu (grad de polimerizare $n = 1000...5000$) și polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare $n = 6...40$).

9. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** agentul de coalescență este ales dintre: 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 1-butoxi-2-propanol și 2-(2-butoxiopropoxi)propan-1-ol.

10. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** substanța cu caracter bazic este aleasă dintre: soluție apoasă de hidroxid de potasiu 5% în greutate, trietanolamină și soluție de amoniac 25% în greutate.

11. Compoziții peliculogene conform cu revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că** materialele termocrome microîncapsulate sunt alese dintre complexii unor fenoli polihidroxilici cu lactone ale unor coloranți trifenilmetanici sau xantenici microîncapsulați în rășini melamin-formaldehidice: galben strălucitor, roșu, verde malachit, albastru safir, negru.

12. Procedeu de obținere a compozițiilor peliculogene termocrome hidrosolubile prezentate în revendicarea 1, care constă în prepararea amestecului de agenți de dispersare și coalescență, împreună cu aditivul antimucegai, antispumantul, rășina emulsionată și apa demineralizată, urmată de ampastarea și dispersarea pigmentului pentru fond și a materialului de umplutură, stabilizarea dispersiei și reglarea viscozității prin adăugarea aditivului reologic, și în final, dispersarea în compoziția peliculogenă a materialelor termocrome încapsulate, **caracterizat prin aceea că** dispersarea materialelor termocrome încapsulate se realizează în

compoziția peliculogenă obținută prin prepararea, într-o primă etapă, a amestecului de agenți și aditivi prin adăugarea unui agent de dispersare la un raport masic agent de dispersare:material termocrom încapsulat 0,05...1:1 și a unui agent de coalescență la un raport masic agent de coalescență: material termocrom încapsulat 0,01...0,5:1, în prezența unui aditiv anti-spumant la un raport masic aditiv antispumant:material termocrom încapsulat 0,01...0,1:1 și a unui aditiv antimucegai la un raport masic aditiv antimucegai:material termocrom încapsulat 0,01...0,1:1, în apa demineralizată care conține rășină emulsionată la un raport masic rășină emulsionată:material termocrom încapsulat 0,5...3:1, urmată, într-o etapă ulterioară, de dispersarea în acest amestec a pigmentului de fond la un raport masic pigment de fond:material termocrom încapsulat 0,01...2:1 și a materialului de umplutură la un raport masic material de umplutură:material termocrom încapsulat 1...10:1, stabilizarea dispersiei obținute prin adăugarea aditivului reologic la un raport masic aditiv reologic:material termocrom încapsulat 0,05...3:1, și corectarea pH-ului la 6,5...9,5 prin adăugarea unei substanțe cu caracter bazic.	1 3 5 7 9 11 13
--	-----------------------------------

