



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00878**

(22) Data de depozit: **29.10.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2012** BOPI nr. **2/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.06.2011 BOPI nr. **6/2011**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,**
BD.PROF.D.MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• **STAN CORNELIU SERGIU,** *STR.ȚUȚORA NR.7C, BL.E3, SC.C, ET.3, AP.16, IAȘI, IS, RO;*
• **SIBIESCU DOINA,** *STR. NICOLINA NR.19, BL.952, ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;*

• **ROȘCA IOAN,** *STR.BUCIUM NR.32, BL.32, SC.A, ET.1, AP.4, IAȘI, IS, RO;*
• **CREȚESCU IGOR,**
STR.ȚUDOR VLADIMIRESCU, BL.Q1, SC.B, ET.2, AP.10, IAȘI, IS, RO;
• **TUTULEA DANA MIHAELA,**
STR. DECEBAL NR.2, BL.H3, SC.A, ET.2, AP.7, PIATRA-NEAMȚ, NT, RO;
• **CÂRJĂ GABRIELA,** *STR.LT. IONESCU NR. 11, IAȘI, IS, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 2001/214333 (A); JP 9055189 (A)

(54) **COMPOZIT FOSFORESCENT ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTUIA**



RO 126406 B1

1 Inventția se referă la un material compozit cu structură de tip „miez-coajă” și
2 proprietăți de fosforescență persistentă, precum și la un procedeu de obținere a acestuia,
3 având aplicații în realizarea unor surse de iluminare caracterizate prin eficiență energetică
ridicată.

5 Materialul compozit cu structura de tip „miez-coajă” este realizat prin înglobarea unui
6 compus cristalin cu proprietăți fosforescente într-o matrice polimerică, care are rolul de a
7 proteja structura acestuia față de medii cu umiditate ridicată și alți parametri de natură să
altereze structura cristalină, de care depind proprietățile de fosforescență.

9 Proprietățile menționate permit utilizarea unui astfel de material compozit la realizarea
10 unei surse de iluminare cu randamente energetice ridicate. Comparativ cu sursele de
11 iluminare clasice bazate pe straturi emise fluorescente, consumurile energetice specifice
unor surse de iluminare cu straturi emise fosforescente sunt cu circa 30...40% mai mici.

13 Literatura de specialitate descrie compozite având proprietăți fosforescente realizate
14 pe bază de sulfură de zinc (ZnS) sau alți compuși fosforescenți înglobați în matrice
15 polimerice pe bază de polistiren (PS) sau polimetacrilat de metil (PMMA), de exemplu
16 în YUSUKE IMAI, RIE MOMODA, CHAO-NAN XU, *Elasticoluminescence of europium-doped
17 strontium aluminate spherical particles dispersed in polymeric matrices, National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology Japan, 2007 Elsevier B.V.* și LIN PANG,
18 KEVIN TETZ, YAOMING SHEN, YESHAIHU FEINMAN; *University of California;
19 Photosensitive Quantum Dot - poly(methyl-metacrylate) composites and their applications
in optical structures; Publications Emerald.UCSD. edu.2005.*

21 Compozite asemănătoare având proprietăți fosforescente similare cu compozitul
22 propus sunt realizate folosind sulfura de zinc (ZnS) sau aluminatul de stronțiu în matrice
23 polimerice de polistiren (PS) sau polimetacrilat de metil (PMMA) și au fost descrise în LUIGI
24 NICOLAIS, GIANFRANCO CAROTENUTO editors, *Metal Polymer Nanocomposites, 2005
25 by John Wiley & Sons.*

27 Principalele dezavantaje ale compozitelor pe bază de PS și PMMA sunt legate de
28 stabilitatea fizico-chimică scăzută, în special la radiația UV uzual folosită în sistemele de
29 iluminare la excitarea straturilor fluorescente/fosforescente emițătoare în domeniul vizibil;
gradul de transparență insuficient (în special în cazul PS), cu impact negativ asupra eficienței
30 excitației compusului fosforescent înglobat în matricea polimerică; procedee de obținere cu
31 un grad de complexitate mediu-ridicat reflectat în costurile de fabricație.

33 Brevetul **JP 2001214333** descrie o fibră de acumulare a luminii cu o structură “miez-
34 coajă” constituită, în proporții egale, dintr-un miez de polipropilenă care conține în proporție
35 de 5% un pigment de acumulare aluminat de stronțiu dopat cu europiu și dysprosium
amestecate în topitură și coaja constituită din polietilentereftalat. De asemenea, **JP 9055189**
36 descrie o lampă fosforescentă care formează un strat luminos în interiorul unui balon de
37 sticlă acoperit la exterior cu un strat protector de polietilentereftalat. Drept substanță
38 fosforescentă, a fost folosit aluminat de stronțiu activat cu europiu, produsul obținut având
39 o bună luminescență remanentă.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă
42 în creșterea stabilității fizico-chimice prin menținerea structurii cristaline a aluminatului de
43 stronțiu dopat cu europiu și dysprosium și obținerea, la temperaturi joase, a unui produs cu
granulație foarte fină și grad ridicat de transparență a matricei polimerice.

45 Compozitul fosforescent sub formă de pulbere pe bază de aluminat de stronțiu dopat
46 cu Eu și Dy în concentrații de 1% mol, respectiv, 2% mol și polietilentereftalat, cu structură
47 de tip “miez-coajă” înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că dimensiunile particulelor
de compozit sunt cuprinse în intervalul 10...20 μ , prezentând un indice de transparență de
48 70...80%, temperatură de topire 250...260°C și un conținut masic de aluminat de stronțiu
49 cuprins în intervalul 30...70%.

RO 126406 B1

Procedeul de obținere a compozitului sub formă de pulbere conform invenției constă în aceea că utilizează polietilentereftalat cu densitate 1,30-1,40 g/mL, sub formă de granule sau fulgi, cu o viscozitate relativă în amestec fenol:tetracloretan în raport volumic 3:2 de 700...950, care este supus dizolvării în alcool benzilic la o temperatură de 205°C, sub agitare energetică timp de 4...6 h, fiind apoi răcit la 190°C, urmată de întreruperea agitării și introducerea aluminatului de stronțiu cu densitate 3,62...3,64 g/mL și dimensiunea particulelor de 5...10 μ, reluarea agitării timp de 10...15 min, după care se inițiază răcirea bruscă a masei de reacție și omogenizarea concomitentă a acesteia prin barbotare de azot.	1
Principalele avantaje ale invenției sunt:	9
- stabilitate fizico-chimică ridicată a compozitului obținut, datorată în principal proprietăților specifice matricei polimerice de PET și a izolării structurii cristaline a aluminatului de stronțiu de mediile externe;	11
- stabilitatea ridicată a polimerului de încapsulare-PET la radiațiile ultraviolete (λ = 350...400 nm) emise de sursa de excitare a compusului fosforescent (aluminat de stronțiu), comparativ cu alți polimeri cu grad de transparentă ridicat (de exemplu polimetilmetacrilatul);	13
- procedeul de obținere a compozitului permite lucrul la temperaturi moderate;	15
- costuri de fabricație scăzute ale surselor de iluminare prin posibilitatea depunerii materialului fosforescent prin tehnici de tip „jet printing” ca urmare a dimensiunilor micro-metrice ale particulelor de compozit obținute prin procedeul propus.	17
Procedeul de obținere conform invenției are loc într-un reactor sferic de sticlă cu volumul de 5 L, prevăzut cu manta de încălzire, termometru de control, agitator cu sistem KPG, refrigerent de reflux și ventil de evacuare a masei de reacție. Produsul rezultat este separat printr-un sistem de filtrare la vid, prevăzut cu vas de colectare a solventului. Polietilentereftalatul (PET) sub formă de fulgi și/sau granule cu viscozitatea relativă de 700...950, determinată în soluție de fenol tetracloretan 3:2, temperatură de topire de 250...260°C, densitate 1,30...1,40 g/cm ³ , este tratat cu alcool benzilic la temperatura de 205°C/760 mmHg, sub agitare energetică timp de 3...6 h, până la dizolvarea completă a PET, după care se reduce temperatura până la 190°C. În continuare, se adaugă aluminat de stronțiu dopat cu Eu și Dy având densitatea de 3,62...3,67 g/ml și dimensiunile particulelor de 5...10 μ. Se continuă agitarea timp de 10...15 min, după care, concomitent cu oprirea agitării, se barbotează în masa de reacție azot, având dublul rol de omogenizare a masei de reacție și de răcire bruscă a acesteia până la temperaturi de 60...65°C. Compozitul aflat în masa de reacție se evacuează prin orificiul de fund al reactorului și se filtrează la vid de 60...100 mmHg. Compozitul astfel rezultat se supune în continuare operației de îndepărtare a alcoolului benzilic în vacuum de 3...5 mmHg și temperatură de 60...65°C.	19
În continuare, este prezentat un exemplu nelimitativ de realizare a invenției.	21
Exemplu. Se introduc în reactor 320 g PET și 2,51 alcool benzilic; se pornește agitarea și se ridică temperatura până la temperatura de fierbere a alcoolului benzilic de 205°C. Vaporii de alcool benzilic sunt condensați în refrigerentul de reflux, întorcându-se în masa de reacție. Se mențin aceste condiții 3...6 h, până la dizolvarea totală a PET. Se oprește sursa de încălzire și la atingerea temperaturii de 190°C se întrerupe agitarea și se adaugă prin orificiul reactorului destinat termometrului o cantitate de 160 g aluminat de stronțiu dopat cu Eu și Dy, după care se reia agitarea timp de 10...15 min, urmată, concomitent cu oprirea agitării, de barbotare de azot în masa de reacție, acesta având dublul rol de omogenizare a masei de reacție, cât și de răcire bruscă a acesteia până la temperaturi	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45

RO 126406 B1

- 1 de 60...65°C. Compozitul aflat în masa de reacție se evacuează prin orificiul de fund al reactorului și se filtrează la vid de 60...100 mmHg. Compozitul astfel rezultat se supune în
- 3 continuare operației de îndepărtare a alcoolului benzilic în vacuum de 3...5 mmHg la temperatura de 60...65°C.
- 5 Rezultă o cantitate de 480 g compozit cu un conținut de 33% aluminat de stronțiu. Proprietatea de fosforescență persistentă se obține în compozitul format din matricea
- 7 polimerică de polietilentereftalat ($\text{HO}[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-C}_6\text{H}_4\text{-OCO}]_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) și aluminat de stronțiu dopat cu europiu și dysprosiu ($\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$), care se caracterizează prin timp
- 9 de fosforescență în intervalul 2...4 h și stabilitate fizico-chimică ridicată.

1. Compozit fosforescent sub formă de pulbere pe bază de aluminat de stronțiu dopat cu Eu și Dy, în concentrații de 1 mol%, respectiv 2 mol%, și polietilentereftalat, cu structură de tip "miez-coajă", **caracterizat prin aceea că** dimensiunile particulelor de compozit sunt cuprinse în intervalul 10...20 μ , prezentând un indice de transparență de 70...80%, o temperatură de topire 250...260°C și un conținut masic de aluminat de stronțiu cuprins în intervalul 30...70%. 3 5 7
2. Procedeu de obținere a compozitului sub formă de pulbere, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează polietilentereftalat cu densitate 1,30...1,40 g/mL, sub formă de granule sau fulgi, cu o viscozitate relativă în amestec fenol:tetraclorețan în raport volumic 3:2 de 700...950, care este supus dizolvării în alcool benzilic la o temperatură de 205°C, sub agitare energetică timp de 4...6 h, fiind apoi răcit la 190°C, urmată de întreruperea agitării și introducerea aluminatului de stronțiu cu densitate 3,62...3,64 g/mL și dimensiunea particulelor de 5...10 μ , reluarea agitării timp de 10...15 min, după care se inițiază răcirea bruscă a masei de reacție și concomitent omogenizarea acesteia prin barbotare de azot. 9 11 13 15 17

