



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00620

(22) Data de depozit: 23.08.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.04.2014 BOPI nr. 4/2014

(71) Solicitant:  
• KOBER S.R.L., STR. UZINEI NR. 2,  
COMUNA DUMBRAVA ROȘIE, NT, RO

(72) Inventatori:  
• KOBER AUREL,  
STR. CETATEA ARGEȘULUI NR. 9,  
PIATRA NEAMȚ, NT, RO

(74) Mandatar:  
INVENTA - AGENȚIE UNIVERSITARĂ DE  
INVENȚICĂ S.R.L.,  
B-DUL CORNELIU COPOSU NR.7, BL.104,  
SC.2, AP.31, SECTOR 3, BUCUREȘTI

(54) COMPOZIȚIE DE VOPSEA LAVABILĂ CU IONI DE ARGINT

(57) Rezumat:

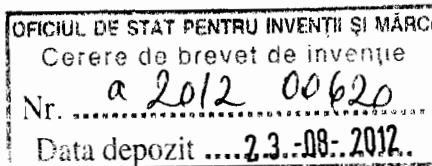
Invenția se referă la o compoziție de vopsea lavabilă, utilizată pentru suprafețe de zidărie. Compoziția conform invenției este constituită din 2...20 părți rășină acril-stirenică, 0,05...1 părți aditiv cu ioni de argint, 10...35 părți apă, până la 10 părți rășină poliuretanică alifatică, respectiv, 30 părți pigment alb, 50 părți

materiale de umplutură, 2 părți dispersant, 1 parte îngroșător celulozic, aditiv reologic, biocid, 2 părți agenți de coalescență și/sau cosolvenți, 0,5 părți agent de reglare pH, părțile fiind exprimate în greutate.

Revendicări: 3



28  
27



## DESCRIERE

Prezenta invenție se referă la o compoziție de vopsea lavabilă pe bază de rășină acril-stirenică, rășină poliuretanică, aditivi cu ion de argint și biocizi destinată a fi aplicată la interior, pe toate tipurile de suprafețe de zidărie, tencuială, beton, suprafețe din materiale minerale, inclusive BCA, plăci de ipsos, plăci de gips-carton, în special pentru camerele copiilor, dormitoare, camere de hotel, spitale, cabinete medicale, bucătării, școli și încăperi în care se fumează.

Se cunosc diferite compoziții care conțin fie numai polimeri acrilostirenici și argint, fie numai polimeri acril-stirenici și substanțe cu acțiune biocidă

Astfel în brevetul RO 123095 B1 se prezintă o compoziție pe bază de rășină acril-stirenică, utilizată în special pentru protecția suprafețelor din beton. Compoziția este constituită din: 10...50% rășină acril-stirenică; 5...20% pigmenti; până la 46% materiale de umplură; până la 10% soluție de amoniac; până la 1% nanopulberi de argint; până la 1% agenți activi de suprafață; până la 1,5% aditivi de dispersare; până la 40% propilenglicol; până la 10% aditivi reologici ai restul până la 100% apă. Aceasta este o compoziție dopată cu nanopulberi de argint. Obținerea argintului sub forma nanoscalară necesită tehnologii speciale de obținere. Astfel încorporarea nanopulberilor de Ag în polimeri se poate face prin intercalarea acestora aflate ca atare sau depuse pe un suport sub formă de pulberi compozite, dispersate cu ajutorul ultrasunetelor în solvenți polari, de exemplu, apă;

De asemenea, se cunosc compoziții care sunt constituite dintr-o dispersie apoasă a copolimerului stiren-acrilic, și substanțe cu acțiune biocidă. Astfel, în brevetul RO 118754 B se prezintă o compoziție de vopsele lavabile, pe baza de emulsie de copolimer acril-stirenic, destinată a fi aplicată pentru protecția interioară, exterioară și în scop decorativ, pe diverse tipuri de zidărie. Această vopsea este constituită din: 13...17 părți apă; 0,05...0,3 părți agenți de umectare; 0,2...0,3 părți agent antispumant; 0,2...0,4 părți agenți de neutralizare; 0,2...0,4 părți biocizi; 1,8...7,3 părți pigment; 50...55 părți material de umplură; 8...18 părți emulsie apoasă 50% acril-stirenică; 0,4...1,5 părți solvenți organici și până la 17,5 părți agent de îngrosare, părțile fiind exprimate în greutate.

Dezavantajele compozițiilor existente sunt:

- activitate antimicrobiană numai prin utilizarea argintului
- activitate antimicrobiană numai prin utilizarea biocizilor
- prezenta solvenților organici volatili, care au un impact negativ asupra mediului și contribuie la deteriorarea stării de sănătate a populației.
- necesitatea unor tehnologii speciale pentru obținerea argintului sub formă de nanoparticule

Problema tehnică, pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în obținerea unei vopsele lavabile cu acțiune antibacteriană puternică, nepoluantă, cu o lavabilitate excelentă, o bună aderență la suportul umed și o putere mare de acoperire,.

Compoziția conform invenției este constituită din .2.....20 părți rășină acrilostirenica, 0...10 părți rășină poliuretanică alifatică, 0...30 părți pigment alb, 0.....50 părți materiale de umplutură, 0...2 părți dispersant de tip polianion, 0.....2 părți dispersant de tip sare de polielectrolit carboxilat, 0.....1 părți îngroșător celulozic, 0.....1 părți aditiv reologic asociativ sintetic neionic sau anionic, 0.....2 părți agenți de coalescență și /sau cosolventi, 0,1.....1 părți agent antispumant, 0.....1 părți biocid de ambalaj, 0.....1 parti biocid de peliculă, 0.....0,5 părți agent de reglare pH, , 0,05.....1 părți aditiv cu ioni de argint și 10.....35 părți apă, părțile fiind exprimate în greutate.

Într-o realizare preferată, în compoziția conform invenției :

- rășină acrilostirenică, are  $T_g=20$  grad C; se poate utiliza de asemenea rășină de tip homopolimer de acetat de vinil plastifiat sau neplastifiat de orice tip, acrilovinilică de orice tip, copolimeri acetat de vinil-etenă de orice tip, terpolimeri acetat de vinil, etenă-monomeri de tip VeoVa, indiferent de temperatura de tranziție vitroasa sau sistemul de stabilizare

- rasina poliuretanică alifatică este o dispersie de rășină poliuretanică alifatică de aproximativ 35% în apă. Prin utilizarea acestei dispersii se asigură o temperatură minimă de formare a filmului mai mică de  $0^\circ\text{C}$ , o rezistență bună la apa. Astfel, compozitia obținută nu conține solvent și are unu tușeu fin și o bună adeziune la suporturi diferite, -

- pigmentul este ales dintre bioxid de titan, rutil sau anatas,
- materialul de umplutură este carbonat de calciu natural, micronizat,
- dispersant de tip polianion este ales dintre polifosfat de sodiu, polifosfat de potasiu,

- dispersant de tip sare de polielectrolit carboxilat este ales dintre poli-acrilat de sodiu, poli-acrilat de potasiu, poli-acrilat de amoniu, se mai pot utiliza dispersanti polimerici, sau orice tip de dispersant recomandat pentru dispersia vopselelor lavabile

- ingrosator celulozic, ales adintre hidroxiethyl celuloză, metil-hidroxiethyl celuloză, eteri de celuloză modificati hidrofobic

- aditiv reologic asociativ sintetic neionic sau anionic, ales dintre etilenoxid-uretan modificat hidrofobic, ingroșatori acrilici modificati dependenti de pH

- agenți de coalescență și/sau cosolvenți aleși dintre butoxietoxi-etanol; monobutirat-trimetil-pentandiol; mono-propilen-glicol, se mai pot folosi și alti glicoli, diglicoli, compuși de tip ester alcool, glicoli acetati, miscibili sau nemiscibili cu apa, recomandați pentru vopselele lavabile

- agent antispumant ales dintre uleiuri minerale, unele hidrocarburi, produși conținând sau nu polisiloxani, polieteri hidrofobici, ulei siliconic

- biocid de ambalaj ales dintre 5-clor-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CIT) și 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT)

- biocid de peliculă, de tip octilisotiazolinona/piritinoat de zinc OIT/Zn-piritiona

- agent de reglare pH, de tip metil-amino-propanol

- aditiv cu ioni de argint care constă în sticlă solubilă conținând ioni metalici antimicrobieni

Compoziția conform invenției se realizează printr-o asociere foarte bună a componentelor și prin asigurarea unei compatibilități și a unei acțiuni sinergice ridicate a componentelor sale.

Astfel se imbină proprietățile rășinii acril-stirenice cu cele ale rășinilor poliuretanică. Prin utilizarea în compoziție a rășinilor poliuretanică alifatică se îmbunătățește rezistența la uzură astfel că, rășina poliuretanică întârzie degradarea polimerului datorită eroziunii și prin aceasta se reduce viteza de eliminare a ionilor de Argint.

Prin utilizarea carbonatului de calciu natural micronizat, ca material de umplutură, se realizează un efect de extender, cu avantajul că materia primă este foarte economică fără a influența negativ proprietățile peliculei,

Agentul dispersant de tip polianion asigură un grad mare de stabilitate a vopselei în timp, iar principala sa caracteristică este aceea de reducere a durtății apei conținute în vopsea, protejând astfel conținutul în argint.

Utilizarea agentului antispumant selectat în cadrul invenției elimină formarea spumei care poate fi produsă în timpul fabricării, transportării sau aplicării vopselei, această spuma influențând negativ aspectul final al peliculei de vopsea.

Prin utilizarea lui pelicula de vopsea uscată va prezenta mai puțini pori, astfel rata de eliminare a ionilor de argint este controlată mai bine.

Compoziția conform invenției prezintă o puternică acțiune antimicrobiană prin cumulara acțiunii antimicrobiene a argintului cu cea a biocizilor. Astfel se utilizează două categorii de biocizi :

- biocizi de ambalaj din clasa izotiazolonelor 5-clor-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CIT) și 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT) cu rol protecție (conservare) împotriva biodegradării produsului în ambalaj și,

- biocizi de peliculă, de tip Octiliso tiazolinona/piritinoat de zinc, care pe lângă competarea spectrului antimicrobian al ionilor de Argint, permite în plus, rezistența peliculei de vopsea la atacurile intense ale bacteriilor, mucegaiurilor și funghiilor

Aditivul cu ioni de argint utilizat conține ioni de argint în matrice de sticlă anorganică, micronizată, ce oferă avantajul că ionii de Argint se eliberează treptat față de aditivii pe bază de săruri de Argint care se dezactivează foarte repede.

Când bacteriile, mucegaiurile, ciupercile care pot cauza rugină, mirosuri sau pot produce deteriorări vin în contact cu suprafața produsului, aditivul penetrează peretele celulei microbului și distruge celulele cheie funcționale, astfel încât microbii nu mai pot acționa, crește sau reproduce.

- Aditivul este un agent antimicrobian puternic ce oferă o protecție totală de încredere, demonstrându-și eficacitatea atunci când vine în contact cu umezeala din aer. Matricea de sticlă este spartă în mod gradual și ionii de argint din aditiv sunt eliberați.

- Atât timp cât umiditatea este prezentă, matricea de sticlă va continua să se spargă gradual eliberând treptat ioni de argint.

Utilizarea acestui aditiv în vopsea nu necesită tehnologii speciale cum sunt necesare în cazul nanomaterialelor care tind să se aglomereze când sunt amestecate într-un polimer.

Prin înglobarea în vopsea aditivul nu este distrus, iar în timp își păstrează proprietățile antimicrobiene prin eliberarea continuă și constantă a ionilor de Argint față de aditivii cu săruri de Argint care se dezactivează relativ repede în produse.

Acest aditiv nu influențează negativ stabilitatea vopselei în timp așa cum se întâmplă la utilizarea aditivilor pe bază de săruri de Argint.

În același timp, un alt avantaj este ca sticla este un material anorganic și nu este toxic pentru organismul uman.

Compoziția conform invenției asigură inhibarea dezvoltării bacteriilor și microorganismelor în mod special a bacteriilor *Escherichia coli* și *Staphylococcus aureus*

Astfel, pentru a determina eficiența produsului împotriva bacteriilor *Escherichia coli* și *Staphylococcus aureus*, pentru compoziția din prezenta invenție, s-au efectuat teste microbiologice prin care a fost determinată activitatea antibacteriană conform standardului JIS Z 2801:2000 (*Antimicrobial products - Test for antimicrobial activity and efficacy*), la institutul ISEGA Germania și în laboratorul ISHIZUKA din Japonia

Rezultatele testelor sunt prezentate în tabelele de mai jos:

Tabel 1. Rezultatul testului antimicrobian față de *Escherichia coli*

PROBA	Numar de bacterii vii		Valoare activitate antimicrobiană față de vopsea obișnuită	Reducerea numărului de microbi %
	La început	După 24 ore		
1. Vopsea obișnuită	$2.3 \times 10^5$	$5.5 \times 10^6$	-----	-----
2. 0.25%	$2.3 \times 10^5$	$<1 \times 10^2$	>4.7	>99.998
3. 0.5%	$2.3 \times 10^5$	$<1 \times 10^2$	>4.7	>99.998
Mediu de cultură	$2.3 \times 10^5$	$5.4 \times 10^7$		

Tabel 2. Rezultatul testului antimicrobian față de *Staphylococcus aureus*

PROBA	Număr de bacterii vii		Valoare activitate antimicrobiană față de vopsea obișnuită	Reducerea numărului de microbi %
	La început	După 24 ore		
1. Vopsea obișnuită	$3.6 \times 10^5$	$1.4 \times 10^5$	-----	-----
2. 0.25%	$3.6 \times 10^5$	$<1 \times 10^2$	>3.1	>99.928
3. 0.5%	$3.6 \times 10^5$	$<1 \times 10^2$	>3.1	>99.928
Mediu de cultură	$3.6 \times 10^5$	$6.5 \times 10^6$		

Conform determinărilor făcute reiese faptul că, în cazul utilizării compoziției conform invenției eficacitatea antimicrobiana exprimată în procente de reducere a numărului de bacterii vii a depășit 99,9%

Din tabelul precedent se observă deasemenea că compoziția prezintă activitate antimicrobiana încă din primele 24 de ore.

Aceste teste demonstrează faptul că produsul are proprietatea de a distruge într-un timp scurt microorganismele din încăperea în care a fost aplicată.

Prin analize periodice efectuate pe pelicule maturate, s-a observat că reducerea numărului de microbi de >99.998% se menține pentru o perioadă îndelungată de timp de până la 48 de luni.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- putere mare de acoperire,
- aplicare foarte ușoară
- aderență mare la suport
- rezistență la îngălbenire
- grad ridicat de alb
- asigură respirația peretelui
- pelicula este permeabilă la vapori de apă
- timp de uscare redus
- efect îndelungat antimicrobian, inclusiv anti-mucegai.
- distruge microbii din primele 24 ore
- purifică aerul
- reduce mirosurile neplăcute
- caracter nepoluant datorită utilizării sticlei-ca material în matricea care înglobează ionii de argint

Se dau în continuare 4 exemple de realizare a compoziției invenției conform datelor prezentate în tabelul de mai jos :

<b>Materii prime</b>	<b>Exemplu 1</b>	<b>Exemplu 2</b>	<b>Exemplu 3</b>	<b>Exemplu 4</b>
rašină acril-stirenică	20	20	30	40
rašină poliuretanică alifatică	5	10	8	10
Pigmenti	5	20	15	10
Materiale de umplură	40	30	45	45
Dispersant de tip polianion	0.5	0.5	0.3	0.5
Dispersant de tip sare de polielectrolit carboxilat	0.5	1	1.2	0.8
Îngroșător celulozic	0.2	0.5	0.3	0.6
Aditiv reologic	1	0.5	2.5	1
Agent coalescent	2	2	10	20
Agent antispumant	0.2	0.5	0.3	0.5
Biocid de ambalaj	0.2	0.3	0.15	0.15
Biocid de peliculă	0.6	1	1	0.8
Apă	350	280	300	335
Agent de reglare pH	0.2	0.1	0.15	0.1
Aditivi cu ioni de Argint	0.6	1	1	0.8

### **Exemplu de realizare**

Pentru prepararea compoziției, din exemplele indicate în tabel se procedează astfel:

- într-un vas , prevăzut cu agitare tip Cowless, se dozează circa 80% din apă, se pornește agitarea și se dozează aditivii în ordinea următoare: biocidul de ambalaj, dispersantul de tip polifosfat de sodiu, o parte din antispumant, dispersantul de tip poliacrilat de sodiu, se dispersează amestecul timp de 5 minute, după care se dozează pigmentul alb și materialele de umplură; operația de dispersare durează 30 de minute, până la obținerea unui amestec omogen, fără aglomerări de materiale pulverulente;

- sub agitare se dozează în fir subtire un amestec format din coalescenți și/ sau cosolvenți, după 10-15 minute se dozează îngroșătorul celulozic, pre-diluat cu apă, după 20 de minute se dozează aditivul reologic de tip poliuretanic, agitarea continuă 20-30 de minute;

- sub agitare se dozează în fir subțire rășină poliuretanică alifatică, și se continuă agitarea 10 minute;

- se dozează restul de antispumant, apoi rășina acril-stirenică, se continuă agitarea 30 de minute, până la înglobarea completă a rășinilor

- se micșorează agitarea și se dozează încet aditivul cu ioni de argint, se continuă agitarea la turație mică 15 minute, produsul final trebuie să fie un lichid omogen, vâscos.



## REVEDICARI

1. Compoziție de vopsea lavabilă pe bază de emulsie acril-stirenică cu ioni de argint **caracterizată prin aceea că** este constutuită din 2.....20 părți rașină acril-stirenică, 0...10 părți rașină poliuretanică alifatică, 0...30 părți pigment alb, 0.....50 părți materiale de umplură, 0...2 părți dispersant de tip polianion, 0.....2 părți dispersant de tip sare de polielectrolit carboxilat, 0.....1 părți îngroșător celulozic, 0.....1 părți aditiv reologic asociativ sintetic neionic sau anionic, 0.....2 părți agenți de coalescență și/ sau cosolvenți, 0,1.....1 părți agent antispumant, 0.....1 părți biocid de ambalaj, 0.....1 părți biocid de peliculă, 0.....0,5 părți agent de reglare pH, , 0,05.....1 părți aditiv cu ioni de argint și 10.....35 părți apă, părțile fiind exprimate în greutate.

2. Compoziție conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** prezintă activitate antimicrobiană împotriva *Escherichia coli* și *Staphylococcus aureus*

3. Compoziție conform revendicărilor 1 și 2 **caracterizată prin aceea că** prezintă activitatea antimicrobiană încă din primele 24 de ore și se menține pentru o perioadă îndelungată de timp de până la 48 de luni .