



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00894

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

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

(71) Solicitant:
• 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.PÊTRE 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.PÊTRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C,
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• AMĂRIUȚE 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;
• PARȘU DUMITRU, STR. VAPORUL LUI
ASSAN NR. 4, BL. 4, SC. 4, AP. 99,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• PARȘU LENUȚA, STR. VAPORUL LUI
ASSAN NR. 4, BL. 4, SC. 4, AP. 99,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• PARȘU MIHAI,
STR. VAPORUL LUI ASSAN NR. 4, BL. 4,
SC. 4, AP. 99, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție peliculogenă termocromă, și la un procedeu de obținere a acesteia, utilizată pentru acoperirea suprafețelor elementelor exterioare ale construcțiilor. Compoziția conform invenției este constituită, în procente masice, din 1...20% materiale termocrome microîncapsulate, 1...10% pigment pentru fond, 10...50% material de umplutură, 5...30% rășină emulsionată, 0,5...15% aditiv reologic, 0,1...5% aditiv antispumant, respectiv, agent de dispersie, 0,1...2% aditiv antimucegai, 0,1...10% agent de coalescență, 10...30% apă demineralizată, având o valoare

pH de 6,5...9,5. Procedeu conform invenției constă în prepararea amestecului de agenți de dispersare și coalescență, aditivi antimucegai și antispumant, rășina emulsionată și apă, urmată de ampastarea și dispersarea pigmentului pentru fond, și a materialului de umplutură, stabilizarea dispersiei, reglarea viscozității și, în final, dispersarea în compoziția peliculogenă formată a materialelor termocrome încapsulate.

Revendicări: 11

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Compoziții peliculogene termocrome hidrosolubile pentru structuri de construcții și procedeu de obținere a acestora

Invenția se referă la o compoziție peliculogenă termocromă diluabilă cu apă utilizată pentru acoperirea suprafețelor elementelor exterioare ale construcțiilor. 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 compoziții care conduc la reducerea costurilor cu încălzirea/răcirea construcțiilor și, în consecință, la reducerea impactului asupra mediului datorat combustibililor fosili utilizați ca sursă de energie.

Se cunosc compoziții de acoperire pentru diferite tipuri de suprafețe constituite în principal dintr-o emulsie a unei rășini polimerice, pigmenți, îngroșători, agenți conservanți, agenți dispersanți, stabilizatori la fotodegradare, cosolvenți, antispumanți și materiale de umplură. Astfel, brevetul **US 6171524** descrie acoperiri termocrome cu coloranți cristalini lichide în care colorantul este înglobat într-un strat de acoperire ce aderă la substrat iar peste 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 sportive.

Se cunosc din cererea de brevet **US 2012/025386** acoperiri termocrome conținând 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 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** sunt cunoscute materiale termocrome conținând microcapsule cu amestecuri de leucoderivați ai unor coloranți, developanți și solvenți dispersate în matrici polimerice de tipul policlorurii de vinil, poliuretanilor, poliolefinelor, policarbonatului, poliacrilonitrilului, polivinilpirolidonei, polistirenilui sau alcoolului polivinilic, care în prezența unor materiale ce furnizează reflectanță ridicată au fost propuse pentru acoperiri utilizabile la controlul temperaturii unei suprafețe. Aceste materiale au domeniul temperaturii de tranziție cuprins între 25-35°C.

Brevetul **US 9222015** prezintă un material peliculogen termocrom pentru acoperiri format din mai 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 rășină și opțional un strat cu reflectanță foarte mare aplicat direct pe

substrat. Rășinile utilizate sunt poliuretanic, epoxidice, acrilice, siloxanice sau poliureice, iar materialele termocrome sunt amestecuri cu leucoderivați ai unor coloranți sau coloranți cristale lichide microîncapsulați.

Dezavantajele sistemelor prezentate constau în : variația mare a temperaturii de tranziție după aplicarea straturilor successive de materiale peliculogene (până la diferențe de zeci de grade față de temperatura de tranziție intrinsecă a sistemului termocrom în funcție de grosimea stratului protector), variații mari ale culorii obținute din cauza diferențelor dintre indicii de refracție ai materialelor peliculogene corespunzătoare diferitelor straturi depuse și a efectului 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 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 rapoartelor dintre acestea, precum și a condițiilor de lucru care să asigure obținerea printr-un procedeu simplu și reproductibil calitativ a unor compoziții peliculogene termocrome hidrosolubile care prezintă putere mare de acoperire și pot fi aplicate direct pe structuri de construcții, având o aderență bună la suport și rezistență termică, la intemperii și la fotoxidare foarte bune.

Compozițiile peliculogene termocrome hidrosolubile obținute conform invenției sunt 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 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.

Procedeele 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 : poliacrilat de sodiu (grad de polimerizare $n=1000...5000$) și polietilenglicolceteleter (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-butoxi-2-propanol și 2-(2-butoxiopoxi)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 rășina 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 umplură ales dintre : carbonat de calciu, talc, mică, silice, alumină și bentonită, la un raport masic material de umplură : 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.

Materialul termocrom (având temperatura de tranziție cuprinsă între 31...65°C) poate fi ales dintre complecșii unor fenoli polihidroxicili 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).

Invenția prezintă următoarele avantaje :

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

- acoperirile obținute pe structuri de construcții exterioare și interioare au rezistențe fizico-chimice, fotochimice și termice foarte bune;
- compozițiile peliculogene termocrome hidrosolubile prezintă o stabilitate mare a dispersiilor la stocare, îngheț și acțiunea microorganismelor și se încadrează într-o clasă de risc ecotoxicologic redusă;
- mărirea valorii de utilizare prin folosirea materialelor termocrome cu tranziție colorat-incolor împreună cu pigmenți cu reflectanță ridicată ce îmbunătățesc efectul obținut pe timp de vară.

Se prezintă în continuare patru exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1. 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 1,13 kg 2-etil-1-hexanol cu 51 kg rășină stiren – alchidică emulsionată cu 118,6 kg apă demineralizată. După omogenizarea amestecului se dispersează sub agitare 59,3 kg dioxid de titan, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 284,6 kg carbonat de calciu. În final, la compoziția rezultată se adaugă 62,25 kg hidroxietilceluloză, 31,1 kg Galben strălucitor HLY-310 și 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 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)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. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 20°C, 3,8 kg poliacrilat de sodiu (n=1000), 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 amestecului se dispersează sub agitare 39,4 kg oxid de zinc, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 230,1 kg carbonat de calciu. În final, la compoziția rezultată se adaugă 57,4 kg 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 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% 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,2% 1-octanol și 16,3% apă demineralizată.

Exemplul 3. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 20°C, 4,5 kg polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare n=22), 6,4 kg 2-etoxietanol, 0,9 kg 2-octil-2H-izotiazol-3-onă și 1,8 kg ulei de 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, iar apoi la suspensia 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 la 7 cu o soluție apoasă de hidroxid de potasiu 5% în greutate, obținându-se 572 kg compoziție pelicologenă termocromă care conține : 8,2% Albastru safir HLB-810, 8,1% dioxid de titan, 42,9 % bentonită, 12,6% rășină stiren-alchidică, 10,3% carboxietilceluloză, 0,8% polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare n=22), 1,1% 2-etoxietanol, 0,16% 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,3% ulei de silicon și 15,54% apă demineralizată.

Exemplul 4. 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 rășină stiren – acrilică emulsionată cu 80,6 kg apă demineralizată. După omogenizarea amestecului se dispersează sub agitare 50,6 kg goetită, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă 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 pelicologenă 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.

REVENDICĂRI

1. Compoziții peliculogene termocrome hidrosolubile, **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 umplură, 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. 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 umplură, 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 antispumant 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 rășina 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 umplură la un raport masic material de umplură : material termocrom încapsulat 1...10 : 1, iar în final dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la acesta a aditivului reologic 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.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** pigmentul pentru fond este ales dintre : dioxid de titan, dioxid de zirconiu, oxid de zinc, goetită și hematită.
4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** materialul de umplutură este ales dintre : carbonat de calciu, talc, mică, silice, alumină și bentonită.
5. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** rășina emulsionată este aleasă dintre : rășină stiren – alchidică, rășină stiren – butadienică și rășină stiren – acrilică.
6. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** aditivul reologic este ales dintre : hidroxietilceluloză, metilceluloză și carboximetilceluloză.
7. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** aditivul antispumant este ales dintre : ulei de parafină, ulei de silicon, 2-etil-1-hexanol și 1-octanol.
8. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat 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.
9. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat 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).
10. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** agentul de coalescență este ales dintre : 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 1-butoxi-2-propanol și 2-(2-butoxi)propan-1-ol.
11. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat 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.