



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00915**

(22) Data de depozit: **28/11/2016**

(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**

(72) Inventatori:
• **RĂDIȚOIU VALENTIN,
STR.PÊTRE 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;**
• **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;**
• **RADULY FLORENTINA MONICA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B,
ET.10, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **COMPOZIȚII TERMOCROME MICROÎNCAPSULATE
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție termocromă micro-încapsulată, și la un procedeu de obținere a acesteia. Compoziția conform invenției este constituită, în procente masice, din 15...75% rășină melamin-formaldehidică și 25...85% amestec termocrom format din 0,5...15% colorant termocrom, 0,25...30% agent dezvoltant al culorii, 25...75% solvent, 0,1...5% stabilizator UV și 0,25...10% agent de nuanțare. Procedeu conform invenției constă în prepararea amestecului

termocrom sub formă de topitură omogenă, care se emulsionează cu o soluție apoasă a agentului de dispersie, în prezența unui agent cu rol de coloid de protecție, după care emulsia formată se supune încapsulării, microcapsulele rezultate având o tranziție termocromă totală și reversibilă în domeniul de temperatură 25...75°C.

Revendicări: 9



Compoziții termocrome microîncapsulate și procedeu de obținere a acestora

Invenția se referă la compoziții termocrome microîncapsulate, utilizabile la colorarea unor materiale peliculogene și a unor cerneluri, în compoziții de imprimare textilă, precum și pentru colorarea în masă a unor materiale plastice, geluri sau rășini sintetice și la un procedeu de obținere a acestor compoziții.

Se cunosc compoziții care își schimbă culoarea în funcție de temperatură obținute în principal din complexii unor lactone ale unor coloranți trifenilmetanici sau xantenici și compuși polihidroxilici aromatici, înglobați într-un alcool gras sau ester al acizilor grași (**US 4028118, FP 2186516**). Astfel de complexi sunt colorați în stare solidă, iar la temperatura de topire a solventului are loc tranziția de fază însoțită de disocierea complexului și obținerea formei incolore a colorantului.

Controlul temperaturii de tranziție se realizează prin intermediul amestecurilor de solvenți de tipul celor menționați sau prin adaosul în compoziție a unor desensibilizatori, cum ar fi unii derivați ai carbazolului (**US 5350633**), difenilamine (**US 5350634**) sau hidrazide (**US 5527385**).

Pentru modificarea vitezei de formare sau disociere a complexului colorat în funcție de temperatură, au fost concepute compoziții termocrome în care a fost modificat agentul polihidroxilic aromatic, acesta având rol de developant al culorii, prin utilizarea unor sulfone fenolice (**US 5281570**) sau prin folosirea unor triazoli în amestec cu săruri ale acizilor carboxilici cu amine grase, care disociază la temperatura tranziției termocrome (**US 4717710**).

Compozițiile termocrome sunt microîncapsulate pentru a le proteja de efectele nedorite datorate interacției cu alți compuși prezenți în mediile pe care urmează să le coloreze, în acest sens existând menționate mai multe materiale pentru formarea capsulelor, cum ar fi rășinile acrilice, poliamide, poliesteri, rășini melamin-aldehidice (**US 9056948, US 9315672**), poliuretanic (**US 9175175**), epoxidice (**US 8962522**) sau silicați (**US 9102904**).

Dezavantajele unor astfel de compoziții termocrome microîncapsulate constau în: insuficiența intensității culorii ce conduce la consumuri mari de compoziție pentru realizarea de colorări intense, luminozitate scăzută, prezența culorii reziduale în cazul tranziției la o stare incoloră, prezența fenomenului de histerezis, rezistență fotochimică și termică scăzută, pătrunderea prin peretele microcapsulelor a solvenților polari cu masă moleculară mică din unele medii în care se încorporează urmată de deteriorarea compozițiilor termocrome.

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 termocrome microîncapsulate care să prezinte tranziție termocromă totală și reversibilă în domeniul de temperatură 25-75⁰C, să aibă o intensitate mare a colorării și să aibă rezistențe fotochimică, termică și la solvenți foarte bune.

Compozițiile termocrome microîncapsulate care își schimbă reversibil culoarea la încălzire/răcire într-un domeniu de temperatură cuprins între 25-75⁰C, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că sunt constituite din 15...75% rășină melamin-formaldehidică reticulată și 25...85% compoziție termocromă care conține : 0,5...15% colorant termocrom, 0,25...30% agent dezvoltant al culorii, 25...75% solvent, 0,1...5% stabilizator UV și 0,25...10% agent de nuanțare, procentele fiind exprimate în greutate.

Colorantul termocrom este o lactonă a unui colorant trifenilmetanic sau un derivat fluoranic și poate fi ales dintre : 3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalidă, 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalidă, 3,3-bis(1-n-butil-2-metilindol-3-il)ftalidă, 6'-amino-2',3'-dimetilfluoran, 6'-amino-2'-t-butil-3'-metilfluoran, 3',6'-dimetoxifluoran, 2'-cloro-6'-metilaminofluoran, 3'-n-butilamino-6'-cloro-4'-metilfluoran, 2'-cloro-6'-dietilaminofluoran, 6'-dietilamino-2'-fenilfluoran, 6'-(N-etil-4-metilanilino)fluoran, 9'-dietilaminobenzo[a]fluoran, 9'-(N-etil-N-izopentilamino)benzo[a]fluoran, 3',6'-bis(difenilamino)fluoran, 3'-dietilamino-6'-difenilaminofluoran, 3',6'-bis(4-cloro-N-metilanilino)-4,5,6,7-tetraclorofluoran, 2',6'-bis(dietilamino)fluoran și 2'-(N-benzil-N-etilamino)-6'-dietilaminofluoran.

Agentul dezvoltant al culorii este un compus hidroxiaromatic ales dintre : 4,4'-(propan-2,2-diil)difenol, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenonă, 4,4'-dihidroxibenzofenonă, 4,4'-difenol, 4,4'-tiodifenol, 2,3,4-trihidroxibenzofenonă, 4,4'-sulfonildifenol, 1,2,3-benzentriol, acid 3,4,5-trihidroxibenzoic, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-2-benzofuran-1-onă și 4-terț-butil-1,2-benzendiol.

Solventul utilizat este un alcool gras sau un poliglicol, un ester al acizilor grași sau un amestec al acestora și este ales dintre : 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1,6-hexandiol, tristearină și polietilenglicoli (masa moleculară M= 1000-4000).

Stabilizatorul UV este ales dintre : benzofenonă, 2-mercaptobenzimidazol, benzotriazol, tiouree, salicilat de nichel, tiosalicilat de nichel, tiobarbiturat de nichel, acetilacetat de nichel, dietilditiocarbamat de nichel, 2-hidroxi-3-naftoat de nichel și cinamat de nichel.

Agentul de nuanțare este un colorant solubil în solvent ales dintre : Galben Solvent 172, Roșu Solvent 3, Violet Solvent 8, Albastru Solvent 4 și Verde Solvent 28.

Procedeeul de obținere a compozițiilor termocrome microîncapsulate conform invenției constă în obținerea, într-o primă etapă, a compoziției termocrome prin dizolvarea colorantului termocrom în solventul aflat în stare topită, după care se adaugă agentul dezvoltant, urmat de agentul de nuanțare și de stabilizatorul UV, iar apoi, într-o etapă ulterioară, topitura omogenă obținută se emulsionează cu o soluție apoasă a agentului de dispersie aflat în cantitate de 1...30% în greutate față de compoziția termocromă, în prezența unui agent cu rol de coloid de protecție aflat în cantitate de 0,1...10% în greutate față de compoziția termocromă, după care emulsia obținută se supune încapsulării cu o soluție apoasă ce conține derivați metilolmelaminici, preparați din formaldehidă și melamină la un raport masic formaldehidă : melamină 0,5...1,4 : 1 și aflați la un raport masic derivați metilolmelaminici : compoziție termocromă 0,15...3 : 1, se corectează pH-ul la 3...6 în prezența acceleratorului de reticulare, aflat în cantitate de 1...25% în greutate față de derivații metilolmelaminici, iar rășina melamin-formaldehidică se supune reticulării termice.

Agentul de dispersie se alege dintre : bromură de cetiltrimetilamoniu, dodecilsulfat de sodiu, dodecilbenzensulfonat de sodiu, 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonat de sodiu.

Agentul cu rol de coloid de protecție este ales dintre : gelatină, alcool polivinilic, cazeină, gumă arabică și poliacetat de vinil.

Acceleratorul de reticulare se alege dintre : acid benzensulfonic, acid 4-toluensulfonic, acizi naftalensulfonici, acid formic, clorură de amoniu, uree, guanidină și hidroxilamină.

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- compozițiile termocrome microîncapsulate au o putere mare de colorare, cu efect asupra creșterii economicității procesului de colorare;
- se poate obține o gamă largă de culori pentru ambele forme ale tranziției termocrome datorită prezenței în compozițiile termocrome a unor agenți de nuanțare de tipul coloranților pentru solvent;
- datorită caracteristicilor de rezistență obținute, materialele termocrome microîncapsulate se pot încorpora în cele mai diverse medii de aplicare.

Se prezintă în continuare trei exemple nelimitative de realizare a invenției :

Exemplul 1. Se topesc 4 kg 1-tetradecanol împreună cu 0,2 kg 3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalidă, după care, la 70°C, se adaugă amestecului 0,8 kg 4,4'-(propan-2,2-diil)difenol, 0,02 kg dietilditiocarbamat de nichel și 0,02 kg Galben Solvent

172 și se agită pentru dizolvarea completă a tuturor componentelor. Compoziția termocromă obținută se emulsionează prin amestecare energetică cu o soluție apoasă obținută din 50 kg apă distilată și 1 kg bromură de cetiltrimetilamoniu. Peste emulsia încălzită la 50°C se adaugă 2 kg soluție apoasă de gelatină 5% în greutate după care peste amestecul obținut se adaugă 60 kg soluție apoasă având pH-ul 7,5 care conține 6 kg melamină și 4,5 kg formaldehidă. După omogenizare, peste masa de reacție încălzită la 80°C și aflată sub agitare lentă se adaugă 20 kg soluție apoasă de clorură de amoniu 10% în greutate, după care se corectează pH-ul la 4 cu o soluție apoasă de acid clorhidric 10% în greutate, iar rășina melamin-formaldehidică se reticulează prin încălzire la 90°C. Suspensia apoasă rezultată se centrifughează, după care microcapsulele se supun filtrării, spălării și uscării, obținându-se 14 kg compoziție termocromă microîncapsulată. Microcapsulele obținute au un conținut de 35% în greutate compoziție termocromă și au culoarea albastră la temperatura de 25°C ce devine galben-verzuie prin încălzire peste temperatura de tranziție de 36°C.

În tabelul 1 se prezintă temperatura de tranziție în funcție de solventul utilizat pentru compoziția termocromă microîncapsulată obținută conform exemplului 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Solvent	Temperatura de tranziție (°C)
1	1-tetradecanol	36
2	1-hexadecanol	46
3	1-octadecanol	55
4	Polietilenglicol 1000	42
5	Polietilenglicol 1500	47
6	Polietilenglicol 4000	60
7	1,6-hexandiol	43
8	Tristearină	74

Exemplul 2. Se topesc 1,59 kg 1-hexadecanol împreună cu 0,16 kg 3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalidă, după care, la 60°C, se adaugă amestecului 0,25 kg 4,4'-tiodifenol, 0,01 kg salicilat de nichel și 0,01 kg Roșu Solvent 3 și se agită pentru dizolvarea completă a tuturor componentelor. Compoziția termocromă obținută se emulsionează prin amestecare energetică cu o soluție apoasă obținută din 25 kg apă distilată și 0,2 kg 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonat de sodiu. Peste emulsia încălzită la

60°C se adaugă 2 kg soluție apoasă de alcool polivinilic 5% în greutate după care peste amestecul obținut se adaugă 20 kg soluție apoasă având pH-ul 8,5 care conține 1 kg melamină și 1,1 kg formaldehidă. După omogenizare, peste masa de reacție încălzită la 85°C și aflată sub agitare lentă se adaugă 2 kg soluție apoasă de uree 10% în greutate, după care se corectează pH-ul la 5,5 cu o soluție apoasă de acid clorhidric 10% în greutate, iar rășina melamin-formaldehidică se reticulează prin încălzire la 90°C. Suspensia apoasă rezultată se centrifughează, după care microcapsulele se supun filtrării, spălării și uscării, obținându-se 4 kg compoziție termocromă microîncapsulată. Microcapsulele obținute au un conținut de 50% în greutate compoziție termocromă și au culoarea albastră la temperatura de 25°C ce devine roșu-portocalie prin încălzire peste temperatura de tranziție de 46°C.

Exemplul 3. Se topesc 1,65 kg 1-octadecanol împreună cu 0,16 kg 3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalidă, după care, la 65°C, se adaugă amestecului 0,19 kg 1,2,3-benzentriol, 0,05 kg 2-hidroxi-3-naftoat de nichel și 0,1 kg Verde Solvent 28 și se agită pentru dizolvarea completă a tuturor componentelor. Compoziția termocromă obținută se emulsionează prin amestecare energetică cu o soluție apoasă obținută din 30 kg apă distilată și 0,4 kg dodecilbenzensulfonat de sodiu. Peste emulsia încălzită la 65°C se adaugă 4 kg soluție apoasă de gumă arabică 5% în greutate după care peste amestecul obținut se adaugă 30 kg soluție apoasă având pH-ul 9 care conține 1,5 kg melamină și 1,2 kg formaldehidă. După omogenizare, peste masa de reacție încălzită la 90°C și aflată sub agitare lentă se adaugă 4 kg soluție apoasă de hidroxilamină 10% în greutate, după care se corectează pH-ul la 5 cu o soluție apoasă de acid clorhidric 10% în greutate, iar rășina melamin-formaldehidică se reticulează prin încălzire la 100°C. Suspensia apoasă rezultată se centrifughează, după care microcapsulele se supun filtrării, spălării și uscării, obținându-se 4,5 kg compoziție termocromă microîncapsulată. Microcapsulele obținute au un conținut de 45% în greutate compoziție termocromă și au culoarea albastră la temperatura de 25°C ce devine verde prin încălzire peste temperatura de tranziție de 55°C.

REVENDICĂRI

1. Compoziție termocromă microîncapsulată care își schimbă reversibil culoarea la încălzire/răcire într-un domeniu de temperatură cuprins între 25-75°C, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 15...75% rășină melamin-formaldehidică reticulată și 25...85% compoziție termocromă care conține : 0,5...15% colorant termocrom, 0,25...30% agent dezvoltant al culorii, 25...75% solvent, 0,1...5% stabilizator UV și 0,25...10% agent de nuanțare, procentele fiind exprimate în greutate.

2. Compoziție termocromă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** agentul dezvoltant al culorii este ales dintre : 4,4'-(propan-2,2-diil)difenol, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenonă, 4,4'-dihidroxibenzofenonă, 4,4'-difenol, 4,4'-tiodifenol, 2,3,4-trihidroxibenzofenonă, 4,4'-sulfonilbifenol, 1,2,3-benzentriol, acid 3,4,5-trihidroxibenzoic, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-2-benzofuran-1-onă și 4-terț-butil-1,2-benzendiol.

3. Compoziție termocromă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** solventul utilizat este ales dintre : 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1,6-hexandiol, tristearină și polietilenglicoli (masa moleculară M= 1000-4000).

4. Compoziție termocromă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** stabilizatorul UV este ales dintre : benzofenonă, 2-mercaptobenzimidazol, benzotriazol, tiouree, salicilat de nichel, tiosalicilat de nichel, tiobarbiturat de nichel, acetilacetat de nichel, dietilditiocarbamat de nichel, 2-hidroxi-3-naftoat de nichel și cinamat de nichel.

5. Compoziție termocromă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** agentul de nuanțare este ales dintre : Galben Solvent 172, Roșu Solvent 3, Violet Solvent 8, Albastru Solvent 4 și Verde Solvent 28.

6. Procedeu de obținere a compoziției termocrome microîncapsulate, definită în revendicările 1-5, **caracterizat prin aceea că** se obține, într-o primă etapă, compoziția termocromă prin dizolvarea colorantului termocrom în solventul aflat în stare topită, după care se adaugă agentul dezvoltant, urmat de agentul de nuanțare și de stabilizatorul UV, iar apoi, într-o etapă ulterioară, topitura omogenă obținută se emulsionează cu o soluție apoasă a agentului de dispersie aflat în cantitate de 1...30% în greutate față de compoziția termocromă, în prezența unui agent cu rol de coloid de protecție aflat în cantitate de 0,1...10% în greutate față de compoziția termocromă, după care emulsia obținută se supune încapsulării cu o soluție apoasă ce conține derivați metilolmelaminici, preparați din formaldehidă și melamină la un raport masic formaldehidă : melamină 0,5...1,4 : 1 și aflați la un raport masic derivați metilolmelaminici : compoziție termocromă 0,15...3 : 1, se corectează pH-ul la 3...6 în prezența acceleratorului de reticulare, aflat în cantitate de

1...25% în greutate față de derivații metilolmelaminici, iar rășina melamin-formaldehidică se supune reticulării termice.

7. Procedeu de obținere a materialelor termocrome microîncapsulate, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** agentul de dispersie se alege dintre : bromură de cetiltrimetilamoniu, dodecilsulfat de sodiu, dodecilbenzensulfonat de sodiu și 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonat de sodiu.

8. Procedeu de obținere a materialelor termocrome microîncapsulate, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** agentul cu rol de coloid de protecție este ales dintre : gelatină, alcool polivinilic, cazeină, gumă arabică și poliacetat de vinil.

9. Procedeu de obținere a materialelor termocrome microîncapsulate, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** acceleratorul de reticulare se alege dintre : acid benzensulfonic, acid 4-toluensulfonic, acizi naftalensulfonici, acid formic, clorură de amoniu, uree, guanidină și hidroxilamină.