



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01060**

(22) Data de depozit: **08/12/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2023** BOPI nr. **11/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2018 BOPI nr. **8/2018**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DECOBOX INTERNATIONAL S.R.L.,
STR.VINTILĂ MIHĂILESCU NR.16, BL.70,
ET.4, AP.81, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO**

(72) Inventatori:

• **ION RODICA MARIANA, STR. VOILA
NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4, BUCUREȘTI,
B, RO;**
• **STOICA LILIANA-ȘTEFANIA, STR.VINTILĂ
MIHĂILESCU NR.16, BL.70, ET.4, AP.81,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**TAYSER SUMER GAAZ Ș.A., "THE IMPACT
OF HALLOYSITE ON THE
THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF
POLYMER COMPOSITES", MOLECULES,
VOL. 22, P. 838, 2017; E. A. ABDULLAYEV,
"CLAY NANOTUBES: STRUCTURAL
STUDY AND TECHNOLOGICAL APPL",
HALLOYSITE ICATIONS, PROCESSES OF
PETROCHEMISTRY AND OIL REFINING,
VOL. 10, PP. 39-40, 2009**

(54) **AGENT DE MĂTUIRE A VOPSELELOR ACRILICE
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 132768 B1

1 Prezenta invenție se referă la un agent de mătuire pe bază de halloisit, pentru o
2 vopsea acrilică solubilă în apă, în special pentru vopsele mate colorate solubile în apă și la
3 un procedeu de obținere a acestuia, cu aplicații în domeniul acoperirilor arhitecturale sau
4 creații ale artiștilor plastici. Având în vedere că fenomenul de strălucire este considerat unul
5 dintre cauzele care au condus la modificări ale culorii originale a mai multor opere de artă
6 aparținând unor artiști (pictori) celebri sau mai puțin celebri, iar opera de artă nu se mai
7 prezintă în tonalitatea caldă, normală, fiind necesar ca opera de artă prin coloritul ei să fie
8 de o nuanță mată. Vopselele acrilice sunt utilizate pe scară largă în tehnica picturii deoarece
9 ele generează filme de mare claritate și elasticitate, ușor de manipulat, cu aplicare directă
10 pe suporturi, uscare rapidă, cu posibilitatea de diluare cu apă. Pentru finisarea lemnului se
11 aplică straturi de vopsele, grunduri și lacuri, în scop de protecție a suprafeței acoperite dar
12 și pentru estetica lucrării. Pelicula obținută îmbunătățește rezistența suprafețelor din lemn
13 la loviri, pătări și zgârieri. Vopselele acrilice sunt apreciate pentru intensitatea culorii, timpul
14 rapid de uscare și solubilitate ridicată. Cu toate acestea, vopseaua lucioasă prezintă o
15 anumită oboseală vizuală a oamenilor la contactul pentru o perioadă îndelungată cu aceasta,
16 iar culoarea mată este similară cu aspectul moale, neted, și acoperă într-o anumită măsură
17 defectele de acoperire de suprafață și depășesc deficiențele materialelor lucioase. Din acest
18 motiv materialele mate pe bază de apă cu costuri reduse, devin materiale necesare și utile
19 pentru aplicarea lor. În anumite aplicații, se dorește obținerea unei suprafețe fără reflexia
20 luminii sau chiar transformarea unei suprafețe lucioase într-una mată. Sistemul de mătuire
21 are două căi: una prin acoperirea directă a finisajului mat, cealaltă metodă este de a aplica
22 o acoperire mată pe suprafața vopselei lucioase.

23 Un bun agent de mătuire trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să aibă un
24 parametru de luciu cu valori cuprinse în intervalul 30...60%, să aibă proprietăți anti-
25 îmbătrânire, influență redusă a reologiei, să nu afecteze curgerea vopselei acrilice în care
26 se adaugă, de asemenea să fie compatibil cu toate vopselele acrilice fără a le modifica
27 parametrii cromatici ai acestora.

28 Cererea de brevet de invenție **CN 103232787** prezintă o vopsea apoasă de acoperire
29 care conține un primer și un strat de acoperire. Procentele în greutate ale componentelor
30 primerului sunt după cum urmează: rășină epoxidică cationică dispersabilă în apă 40...95%
31 0,1...0,4% bactericid pe bază de apă, 0,03...0,2% agent de degradare pe bază de apă,
32 0...10% apă pe bază de pastă de culoare și echilibru de apă. Procentul de greutate al
33 fiecărei componente a stratului superior este după cum urmează: 30...45% apă, 0,05...0,3%
34 auxiliar multifuncțional, 0,2...0,4% dispersant apos, 0,1...0,2% agent de umectare apoasă,
35 0,05...0,4% pe bază de apă pe bază de apă, 8...15% pulbere mată pe bază de apă, 0...20%
36 dioxid de titan, 27...45% emulsie acrilică cu auto-reticulare la temperatura camerei,
37 0,6...1,5% dipropilen glicol butil eter, 0,4% bactericid apos, 0...10% pastă de culoare apoasă
38 și balanță de apă. Dezavantajul acestei invenții constă în complexitatea vopselei, cost ridicat
39 și dificultăți în obținerea acestui tip de vopsea.

40 Brevetul de invenție chinezesc **CN 102020905** prezintă un lac mat pe bază de apă
41 și o metodă de preparare a acestuia. Formula cuprinde următoarele componente în procente
42 masice: 30...60% emulsie acrilică apoasă, 30% emulsie poliuretanică alifatică pe bază de
43 apă, 3...10% film, 0,01...2% agent de dezinfectare, 0,01 până la 2% dispersant, 0,1 până la
44 5% agent de mătuire, 0,01...2% agenți auxiliari, 0,01 până la 2% agent de îngroșare,
45 0,01...2% dintr-un agent de reticulare și 5...40% apă. Dezavantajul invenției: complexitatea
lacului.

RO 132768 B1

Cererea de brevet de invenție **CN 103360934 B** prezintă o acoperire pe bază de argint, conținând 60% în greutate până la 85% în greutate poliuretan apos, 10...30% în greutate apă deionizată, 1...4% wt% alumină, 0,5...1,5% în greutate agent de umectare și dispersare și 1,0-3,0% conservant în greutate. 1 3

Cererea de brevet **CN 105131769** dezvăluie o finisare mată specială de vopsea în formă de zid de nisip, invenția constă din următoarele componente și părți raport greutate preparate: 43...53 părți apă, 0,2...0,4 părți dispersant, 0,1...0,3 părți de conservant bactericid, 0,2...0,4 părți agent rezistent la minereuri, 0,3...0,5 părți atapulgit, 0,4...0,6 părți auxiliar multi-funcțional pe bază de apă, 0,1...0,3 părți agent de deformare, 1...2 părți pulbere de extincție, 0,6...1 părți de diol, 2...3 părți de film auxiliar de formare, 40...50 părți de emulsie acrilică pură și 0,6...1,2 părți de agent de îngroșare. Metoda propusă are dezavantajul că după adăugarea pulberii de extincție apar probleme de stabilitate la depozitare, și apar probleme de sănătate pentru corpul uman precum silicoză. 5 7 9 11 13

De asemenea, în literatura de specialitate, se prezintă aplicații în care sunt folosite nanotuburile de halloisit, dispersia de halloisit folosită dând rezultate mai bune dacă este tratată cu acid (Tayser Sumer Gaaz ș.a., *The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites*, *Molecules* 2017, 22, 838), sau introducerea a 10% nanotuburilor de halloisit în vopsele pentru acoperiri metalice îmbunătățește proprietățile de întindere ale acesteia (E.A. Abdullayev ș.a., HALLOYSITE CLAY NANOTUBES: STRUCTURAL STUDY AND TECHNOLOGICAL APPLICATIONS, *Processes of petrochemistry and oil refining* 10, 3-4 (39-40), 2009). 15 17 19 21

Prin urmare, este necesar să se furnizeze o vopsea mată pe bază de apă care să nu utilizeze agenți de mătuire. 23

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui agent de mătuire care să nu afecteze curgerea vopselei acrilice în care se adaugă și să fie compatibil fără a modifica parametrii cromatici ai vopselei. 25

Agentul de mătuire pe bază de halloisit, conform invenției, este constituit din agregate de nanotuburi de halloisit având pori interiori blocați și dimensiunea particulelor de 10...50nm, în soluție de apă distilată, într-un raport de 1:2 și un adaos de soluție 1M H₂SO₄ până la un pH 2. 27 29

Procedeeul de obținere a agentului de mătuire, conform invenției, constă în mărunțirea particulelor de halloisit într-o moară cu bile la o turație de 3000...4000 rot/min, până la dimensiunea de 10...50 nm, se introduc într-un vas conținând apă distilată într-un raport masic de 1: 2 halloisit/apă, sub agitare magnetică timp de 4 h, după care, peste suspensia omogenă rezultată, se adaugă prin picurare o soluție 1M de acid sulfuric, cu agitare lentă, 100rot/min, timp de 100 zile până la pH 2, iar dispersia instabilă de halloisit conduce la agregarea nanotuburilor de halloisit în pachete mari și cu pori interiori blocați, rezultând agentul de mătuire. 31 33 35 37

Avantajele prezentei invenții sunt: 39

- permeabilitatea bună, rezistența la temperatură și rezistența mecanică ridicată;
- are un parametru de luciu cu valori cuprinse în intervalul 10...40%;
- proprietăți anti-îmbătrânire, influență redusă a reologiei, aplicabilitatea pentru tratarea cu grad de luciu ridicat, nu afectează curgerea vopselei acrilice în care se adaugă, compatibilitate cu toate vopselele acrilice fără a le modifica parametrii cromatici ai acestora. Invenția oferă o metodă de mătuire a unei suprafețe lucioase, ecologică, cu costuri reduse întrucât utilizează un compus natural. 41 43 45

Invenția prezintă un nou agent de mătuire aplicabil prin amestecare cu vopseaua acrilică ce urmează a fi aplicată pe suprafața lemnoasă. 47

RO 132768 B1

1 Un bun agent de mătuire trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să aibă un
parametru de luciuri cu valori cuprinse în intervalul 30...60%, să aibă proprietăți anti-
3 îmbătrânire, influență redusă a reologiei, să nu afecteze curgerea vopselei acrilice în care
se adaugă, de asemenea să fie compatibil cu toate vopselele acrilice fără a le modifica
5 parametrii cromatici ai acestora. Pentru a depăși defectele din stadiul tehnicii, invenția
prezintă furnizează un agent de mătuire pe bază de apă, care simplifică foarte mult procesul
7 de producție și procesul de construcție, și de a reduce costurile.

Halloisitul este o argilă minerală aluminosilicatică cu formula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Principalii
9 ei componenți sunt aluminiu (20,90%), siliciu (21,76%) și hidrogen (1,56%). Se poate întâlni
și în amestec cu dickit, caolinit, montmorilonit, goethite, limonite și alte minerale argiloase.
11 Halloisitul este un membru al grupului de minerale argiloase de tip caolin și are marele
avantaj că poate cristaliza sub formă de nanotuburi minerale naturale. Halloisitul apare în
13 mod natural ca niște cilindri mici (nanotuburi) care au o grosime a peretelui de 10...15 foi
alumosilicate atomice, un diametru exterior de 50...60 nm, un diametru interior de 12...15 nm
15 și o lungime de 0,5...10 pm. Suprafața lor exterioară este în cea mai mare parte compusă
din SiO_2 și suprafața interioară a Al_2O_3 și, prin urmare, acele suprafețe sunt încărcate opus.
17 În general, nanotuburile de halloisit variază în lungime de la scara submicron la mai mulți
microni, uneori chiar $> 30 \mu m$, în exterior diametru de la aproximativ 30 la 190 nm și în
19 diametru interior de la aproximativ 10 la 100 nm.

Produsele utilizate de obicei în mătuirea suprafețelor pictate sunt în majoritatea
21 cazurilor de tip rășini organice poliuretanică sau epoxidice dar și pulberi solide, cum ar fi
silicea și talcul, utilizate pe scară largă pentru a acoperi straturile convenționale non-pulbere.
23 Acestea sunt produse în general toxice și dăunătoare pentru mediu, datorită faptului că ele
includ compuși polimerici nebiodegradabili și greu de gestionat. Silicea conduce la finisaje
25 semi-lucioase și satinat afectând fluxul filmului într-un mod negativ, la niveluri de adaos de
3 până la 4% (la formularea totală). În plus, acoperirile își micșorează grosimea în timpul
27 formării peliculei datorită eliberării de solvent, conducând la o contracție semnificativă a
stratului, această abordare fiind o metodă relativ inefficientă de mătuire.

29 De aceea, se impune necesitatea de a căuta noi formulări adecvate pentru reducerea
lucului suprafețelor picturale pentru a depăși inconvenientele menționate mai sus.

31 Prezenta invenție oferă o soluție de preparare și utilizarea unui nou agent de mătuire
pentru o vopsea acrilică solubilă în apă, conducând la o vopsea mată colorată solubilă în apă
33 cu scopul de a reduce gradul de luciuri cauzat de strălucirea picturilor respective.

Agentul de mătuire obținut se poate păstra într-un vas și amestecat cu vopselele
35 acrilice în funcție de necesitate, apoi se aplică pe suprafața picturii conducând la un strat
pictural mat. Agentul de mătuire este compus din halloisit sub forma de nanotuburi modificate
37 chimic în mediu acid. Prezenta invenție se referă la prepararea și utilizarea halloisit
nanotuburi modificate chimic în mediu acid ce poate fi amestecat cu orice vopsea acrilică la
39 cerere. Halloisitul este un membru al grupului de minerale argiloase de tip caolin și are
marele avantaj că poate cristaliza sub formă de nanotuburi minerale naturale. Suprafața lor
41 exterioară este în cea mai mare parte compusă din SiO_2 și suprafața interioară a Al_2O_3 și,
prin urmare, acele suprafețe sunt încărcate cu sarcini electrice opuse. Halloisitul se
43 mărunțește într-o moară cu bile la o turație de 3000...4000 rot/min la dimensiune cuprinse
între 10...50 nm, după care se introduce într-un vas Erlenmayer ce conține apa distilată în
45 raportul de 1:2 halloisit/apă și se agită cu un agitator magnetic timp de 4 h până la obținerea
unei suspensii omogene cu aspect lăptos. Peste această suspensie omogenă se adaugă
47 soluția de 1M H_2SO_4 prin picurare și se menține în acest mediu cu agitare lentă, 100 rot/min,
timp de 100 de zile, până la obținerea pH-ului = 2. În aceste condiții dispersia de halloisit

RO 132768 B1

devine instabilă, ceea ce conduce la agregarea nanotuburilor de halloisit în pachete mari și cu pori interiori blocați rezultând agentul de mătuire. Agentul de mătuire se amestecă cu vopseaua de culoare dorită în funcție de gradul de mătuire dorit, și se aplică pe suprafața de lemn ce urmează a fi vopsită. Soluția de halloisit se păstrează într-un recipient de sticlă brună la temperatură constantă (25°C).

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

Exemplu

Agentul de mătuire de tip halloisit se prepară din halloisit pulbere naturală ce se mojarază până la dimensiuni fine cuprinse între 10...50 nm. 500 g halloisit se mărunțește într-o moară cu bile la o turație de 3000 rot/min, după care se introduc într-un vas Erlenmayer ce conține 1 L apă distilată și se agită cu un agitator magnetic timp de 4 h până la obținerea unei suspensii omogene cu aspect lăptos. După finalizarea agitării, peste această soluție se adaugă 100 ml soluție 1M H₂SO₄ prin picurare și se menține în acest mediu cu agitare lentă (100 rot/min) timp de 100 de zile, la un pH = 2. În aceste condiții dispersia de halloisit devine instabilă, ceea ce conduce la agregarea nanotuburilor de halloisit în pachete mari și cu pori interiori blocați rezultând agentul de mătuire. Agentul de mătuire se amestecă cu vopseaua de culoare dorită în funcție de gradul de mătuire dorit, și se aplică pe suprafața de lemn ce urmează a fi vopsită. Soluția de halloisit se păstrează într-un recipient de sticlă brună la temperatură constantă (25°C).

RO 132768 B1

Revendicări

1

3

1. Agent de mătuire pe bază de halloisit, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din agregate de nanotuburi de halloisit având pori interiori blocați și dimensiunea particulelor de 10...50nm, în soluție de apă distilată, într-un raport de 1:2 și un adaos de soluție 1M H_2SO_4 până la un pH 2.

7

2. Procedeu de obținere a agentului de mătuire, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, se mărunțesc particulele de halloisit într-o moară cu bile la o turație de 3000...4000 rot/min, până la dimensiunea de 10...50 nm, se introduc într-un vas conținând apă distilată într-un raport masic de 1:2 halloisit/apă, sub agitare magnetică timp de 4 h, după care, peste suspensia omogenă rezultată, se adaugă prin picurare o soluție 1M de acid sulfuric, cu agitare lentă, 100 rot/min, timp de 100 zile până la pH 2, iar dispersia instabilă de halloisit conduce la agregarea nanotuburilor de halloisit în pachete mari și cu pori interiori blocați, rezultând agentul de mătuire.

9

11

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 447/2023