



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00751**

(22) Data de depozit: **27/09/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. **3/2019**

(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.PETRE 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;**

• **RĂDIȚOIU ALINA,
STR.PETRE 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;**
• **WAGNER LUMINIȚA EUGENIA,
STR. ROTUNDĂ NR. 4BIS, BL. H19B, SC. B,
ET. 2, AP. 31, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **PĂRȘU DUMITRU,
STR.VAPORUL LUI ASSAN NR.4, BL.4,
SC.4, AP.99, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **PĂRȘU LENUȚA,
STR.VAPORUL LUI ASSAN NR.4, BL.4,
SC.4, AP.99, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **PĂRȘU MIHAI, STR.VAPORUL LUI ASSAN
NR.4, BL.4, SC.4, AP.99, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚII PELICULOGENE FOTOCATALITICE
HIDROSOLUBILE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE
A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție peliculenă fotocatalitică, utilizată pentru acoperirea suprafețelor elementelor exterioare și interioare ale construcțiilor, și la un procedeu de obținere a acesteia. Compoziția conform invenției este constituită din 1...10% fotocatalizator, respectiv, pigment pentru nuanțare, 20...50% umplutură suport, 5...29% rășină emulsionată, 1...20% aditiv reologic, 0,1...5% antispumant, 0,1...2% biocid, 0,1...5% dispersant, respectiv, solvent auxiliar, 15...30%

apă demineralizată, având o valoare a pH-ului de 6,5...9,5. Procedeu conform invenției constă în dispersarea fotocatalizatorului în amestecul de dispersant, solvent, antispumant și biocid în apă demineralizată conținând rășină, urmată de dispersarea pigmentului și a umpluturii, și stabilizarea dispersiei prin adăugarea aditivului reologic și corectarea pH-ului la 6,5...9,5.

Revendicări: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, 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 fotocatalitice hidrosolubile și procedeu de obținere a acestora

Invenția se referă la compoziții peliculogene fotocatalitice diluabile cu apă utilizate pentru acoperirea suprafețelor elementelor exterioare și interioare ale construcțiilor. Pe baza interacției semiconductorilor oxidici fotocatalitici cu radiația luminoasă naturală sau artificială se generează perechi electroni-goluri care inițiază formarea unor specii reactive ce participă în reacții redox cu moleculele de contaminanți de pe suprafață conducând în final la mineralizarea acestora. Astfel de acoperiri conduc la obținerea suprafețelor cu autocurățare fotocatalitică.

Sunt cunoscute procedee de obținere a unor materiale peliculogene fotocatalitice prin dispersarea unor semiconductori oxidici în prezența unor lianți de tipul silicaților solubili. Înglobarea fotocatalizatorului în dioxid de siliciu, alumină sau alte materiale poroase cu scopul de a preveni reacția cu liantul, conduce la inactivarea totală sau parțială a fotocatalizatorului (US 2009/0005234). Metoda este cunoscută în mod curent ca procedeu de inactivare a dioxidului de titan fotocatalitic pentru prevenirea fenomenului de creștere la înglobarea acestuia în sistemele peliculogene cu lianți organici.

Alte procedee presupun obținerea unor materiale peliculogene de tip organosilanic (US 9440221; 5755867). Într-una dintre variante reticularea liantului se face cu izopropoxid de titan (US 5616532). Fenomenul de diminuare a activității fotocatalitice este și în aceste cazuri foarte accentuat.

Pentru a se evita diminuarea activității fotocatalizatorilor, au fost dezvoltate cele mai simple sisteme fotocatalitice formate din dispersiile apoase de dioxid de titan stabilizate cu agenți tensioactivi și îngroșatori, care se pot aplica prin pulverizare pe diferite tipuri de suprafețe (US 8172951). O variantă a acestui procedeu presupune complexarea la hidroliza izopropoxidului de titan în amestecuri de glicoli și apă (US 2009/0252693). Astfel este conservată activitatea fotocatalizatorului, însă adhezivitatea la substrat este foarte mică și este afectat suportul prin efect fotocatalitic.

O altă variantă presupune utilizarea unor peliculogene pe bază de rășini esterice, epoxidice, alchidice sau ureo-formaldehidice (US 8283277). În acest caz se observă descompunerea liantului organic prin efect fotocatalitic, ce se manifestă inițial prin îngălbenirea peliculei și în final prin apariția fenomenului de creștere. Un procedeu prin care se diminuează fenomenul descompunerii fotocatalitice a liantului organic presupune depunerea nanoparticulelor de dioxid de titan pe suport anorganic de silicați, aluminați, borați, fosfați, carbonați sau sulfatați (US 2007/0167551; 2010/0254851).

Dezavantajele compozițiilor prezentate constau în : reducerea activității fotocatalizatorilor prin interacții cu lianții anorganici, descompunerea lianților organici prin fotocataliză și obținerea efectelor de îngălbenire și creștere a materialelor peliculogene reticulate, imposibilitatea aplicării concomitente a unor materiale de acoperire cu efect decorativ din cauza descompunerii fotocatalitice a materialelor colorante.

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, economic și reproductibil calitativ a unor compoziții peliculogene fotocatalitice 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 oxidare fotochimică foarte bune.

Compozițiile peliculogene fotocatalitice hidrosolubile obținute conform invenției sunt constituite din : 1...10% fotocatalizator, 1...10% pigment pentru nuanțare, 20...50% umplutură suport, 5...20% rășină emulsionată, 1...20% aditiv reologic, 0,1...5% antispumant, 0,1...2% biocid, 0,1...5% dispersant, 0,1...5% solvent auxiliar, 15...30% apă demineralizată și au un pH cuprins între 6,5...9,5.

Procedeele de obținere a compozițiilor peliculogene fotocatalitice hidrosolubile, conform invenției, constă în aceea că dispersarea fotocatalizatorului se realizează în compoziția peliculogenă obținută prin prepararea într-o prima etapă a amestecului de aditivi prin adăugarea unui dispersant, la un raport masic dispersant : fotocatalizator 0,1...1 : 1 și a unui solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : fotocatalizator 0,1...0,5 : 1, în prezența unui antispumant și a unui biocid, în apa demineralizată care conține rășina emulsionată, la un raport masic rășină emulsionată : fotocatalizator 1...5 : 1, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a pigmentului pentru nuanțare, la un raport masic pigment pentru nuanțare : fotocatalizator 0,1...1 : 1 și a umpluturii suport, la un raport masic umplutură suport : fotocatalizator 1...50 : 1, iar în final dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la acesta a aditivului reologic și corectând pH-ul la 6,5...9,5 prin adăugarea unei substanțe cu caracter bazic.

Fotocatalizatorul poate fi ales dintre : dioxid de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acesteia cu 1-30% rutil, ca atare sau dopat cu metale (Fe, Co, Ni, Cu, Ag) sau nemetale (B, C, N, S), având particule cu diametrul de 1-100 nm și o suprafață specifică de 25-100 m²/g (măsurată prin metoda BET).

Pigmentul pentru nuanțare poate fi ales dintre : Pigment Violet 15 (C.I. 77007), Pigment Violet 16 (C.I. 77742), Pigment Albastru 28 (C.I. 77346), Pigment Verde 17 (C.I. 77288), Pigment Verde 18 (77289), Pigment Galben 37 (C.I. 77199), Pigment Galben 43

(C.I. 77492), Pigment Oranj 20 (C.I. 77202), Pigment Roșu 108 (C.I. 77202), Pigment Negru 7 (C.I. 77266), Pigment Alb 5 (C.I. 77115) și alții.

Umplutura suport poate fi aleasă dintre : sulfat de calciu, carbonat de calciu, talc, mică, silice, alumină și bentonită.

Rășina emulsionată poate fi aleasă dintre : rășină stiren – alchidică, rășină stiren – butadienică și rășină stiren – acrilică.

Aditivul reologic poate fi ales dintre : emulsii alcaline modificate hidrofobic (HASE), emulsii uretan-etoxilate modificate hidrofobic (HEUR), hidroxietilceluloză, metilceluloză și carboximetilceluloză.

Antispumantul poate fi ales dintre : ulei de parafină, ulei de silicon, 1-butanol, 2-etil-1-hexanol și 1-octanol.

Biocidul poate fi 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.

Dispersantul se poate alege dintre : poliacrilat de sodiu, poliacrilat de amoniu (grad de polimerizare $n=1000...5000$) și polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare $n=6...40$)

Solventul auxiliar poate fi ales dintre : 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 1,2-dietoxietan, 1,2-dimetoxietan, 1,2-dibutoxietan, 1-butoxi-2-propanol și 2-(2-butoxi)propan-1-ol.

Substanța cu caracter bazic poate fi aleasă dintre : soluție apoasă de hidroxid de potasiu 5%, soluție apoasă de hidroxid de sodiu 5%, trietanolamină și soluție de amoniac 25%, procentele fiind exprimate în greutate.

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- materialele de acoperire fotocatalitice au rezistențe fizico-chimice, fotochimice și termice foarte bune și o durabilitate mare;
- compozițiile peliculogene fotocrome hidrosolubile prezintă o stabilitate mare a dispersiilor la stocare, îngheț și la acțiunea microorganismelor și se încadrează într-o clasă de risc ecotoxicologic redusă;
- activitatea fotocatalitică a materialelor peliculogene este ridicată atât în condiții de iluminare exterioare, cât și în cazul iluminării artificiale din spațiile interioare și se menține la un nivel bun un timp suficient de lung;
- materialele colorate cu efect fotocatalitic au stabilitate bună a culorii în condițiile de exploatare energetică specifice, asigurându-se astfel și un efect decorativ pe suprafețele pe care se aplică;

- procedeul de obținere a materialelor peliculogene fotocatalitice nu presupune existența apelor reziduale sau deșeurilor care să necesite cheltuieli pentru epurare sau decontaminare.

Se prezintă în continuare patru exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 20°C, 4,7 kg poliacrilat de amoniu (n=1000), 12,2 kg 1,2-dibutoxietan, 1,2 kg 2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 2,3 kg 1-octanol cu 102 kg rășină stiren – alchidică emulsionată cu 237,2 kg apă demineralizată. După omogenizarea amestecului se dispersează sub agitare 118,6 kg dioxid de titan (80% anatas - 20% rutil, diametrul particulei - 20 nm, suprafața specifică – 50 m²/g) și 62,2 kg Pigment Galben 43, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 569,2 kg carbonat de calciu. În final, la compoziția rezultată se adaugă 124,5 kg carboximetilceluloză și se corectează pH-ul amestecului la 7,5 cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu 5% în greutate, obținându-se 1240 kg compoziție peliculogenă fotocatalitică care conține : 9,6% dioxid de titan (80% anatas - 20% rutil), 5% Pigment Galben 43, 45,9 % carbonat de calciu, 8,2% rășină stiren-alchidică, 10% carboximetilceluloză, 0,4% poliacrilat de amoniu (n=1000), 1% 1,2-dibutoxietan, 0,1% 2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,2% 1-octanol și 19,6% apă demineralizată.

Exemplul 2. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 20°C, 1,9 kg poliacrilat de sodiu (n=1000), 3 kg 2-butoxietanol, 0,4 kg 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 0,6 kg 2-etil-1-hexanol cu 26,5 kg rășină stiren – acrilică emulsionată cu 41,7 kg apă demineralizată. După omogenizarea amestecului se dispersează sub agitare 19,7 kg dioxid de titan (70% anatas - 30% rutil, diametrul particulei - 25 nm, suprafața specifică – 65 m²/g) și 10,1 kg Pigment Roșu 108, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 115,1 kg talc. În final, la compoziția rezultată se adaugă 28,7 kg hidroxietilceluloză și se corectează pH-ul amestecului la 8,5 cu o soluție de amoniac 25% în greutate, obținându-se 250 kg compoziție peliculogenă fotocatalitică care conține : 7,9% dioxid de titan (70% anatas - 30% rutil), 4% Pigment Roșu 108, 46 % talc, 10,6% rășină stiren-acrilică, 11,5% hidroxietilceluloză, 0,8% poliacrilat de sodiu (n=1000), 1,2% 2-butoxietanol, 0,2% 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,2% 2-etil-1-hexanol și 17,6% 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-(2-butoxi)propan-1-ol, 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 (100% anatas, diametrul particulei - 50 nm, suprafața specifică – 35 m²/g) și 5,8 kg Pigment Albastru 28, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 245,3 kg bentonită. În final, la compoziția rezultată se adaugă 59,1 kg emulsie alcalină modificată hidrofobic (HASE) și se corectează pH-ul amestecului la 7 cu o soluție apoasă de hidroxid de potasiu 5% în greutate, obținându-se 532 kg compoziție peliculogenă fotocatalitică care conține : 8,7% dioxid de titan (100% anatas, diametrul particulei - 50 nm, suprafața specifică – 35 m²/g), 1,1% Pigment Albastru 28, 46,2 % bentonită, 13,6% rășină stiren-alchidică, 11,1% emulsie alcalină modificată hidrofobic (HASE), 0,8% polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare n=22), 1,2% 2-(2-butoxi-propoxi)propan-1-ol, 0,2% 2-octil-2H-izotiazol-3-onă, 0,3% ulei de silicon și 16,8% apă demineralizată.

Exemplul 4. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 20°C, 5,7 kg poliacrilat de sodiu (n=1000), 7,7 kg 1-butoxi-2-propanol, 1,1 kg 2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 2,3 kg ulei de silicon cu 105 kg rășină stiren – acrilică emulsionată cu 121 kg apă demineralizată. După omogenizarea amestecului se dispersează sub agitare 66 kg dioxid de titan (70% anatas - 30% rutil, diametrul particulei - 25 nm, suprafața specifică – 65 m²/g) și 7,3 kg Pigment Verde 18, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 283,7 kg alumină. În final, la compoziția rezultată se adaugă 82,8 kg emulsie uretan-etoxilată modificată hidrofobic (HEUR) și se corectează pH-ul amestecului la 8 cu o soluție de amoniac 25% în greutate, obținându-se 685 kg compoziție peliculogenă fotocatalitică care conține : 9,7% dioxid de titan (70% anatas - 30% rutil), 1,1% Pigment Verde 18, 41,4 % alumină, 15,3% rășină stiren-acrilică, 12,1% emulsie uretan-etoxilată modificată hidrofobic (HEUR), 0,8% poliacrilat de sodiu (n=1000), 1,1% 1-butoxi-2-propanol, 0,2% 2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,3% ulei de silicon și 18,1% apă demineralizată.

RE V E N D I C Ă R I

1. Compoziții peliculogene fotocatalitice hidrosolubile, **caracterizate prin aceea că sunt** constituite din : 1...10% fotocatalizator, 1...10% pigment pentru nuanțare, 20...50% umplutură suport, 5...20% rășină emulsionată, 1...20% aditiv reologic, 0,1...5% antispumant, 0,1...2% biocid, 0,1...5% dispersant, 0,1...5% solvent auxiliar, 15...30% apă demineralizată și au un pH cuprins între 6,5...9,5.
2. Procedeu de obținere a compozițiilor peliculogene fotocatalitice hidrosolubile prezentate în revendicarea 1, care constă în dispersarea fotocatalizatorului în compoziția peliculogenă obținută prin prepararea amestecului de dispersant și solvent auxiliar, împreună cu biocidul, antispumantul, rășina emulsionată și apa demineralizată, urmată de ampastarea și dispersarea pigmentului pentru nuanțare și a umpluturii suport, stabilizarea dispersiei, reglarea viscozității prin adăugarea aditivului reologic, și în final de corecția pH-ului, **caracterizat prin aceea că** dispersarea fotocatalizatorului se realizează în compoziția peliculogenă obținută prin prepararea într-o prima etapă a amestecului de aditivi prin adăugarea unui dispersant, la un raport masic dispersant : fotocatalizator 0,1...1 : 1 și a unui solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : fotocatalizator 0,1...0,5 : 1, în prezența unui antispumant și a unui biocid, în apa demineralizată care conține rășina emulsionată, la un raport masic rășină emulsionată : fotocatalizator 1...5 : 1, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a pigmentului pentru nuanțare, la un raport masic pigment pentru nuanțare : fotocatalizator 0,1...1 : 1 și a umpluturii suport, la un raport masic umplutură suport : fotocatalizator 1...50 : 1, iar în final dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la acesta a aditivului reologic 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** fotocatalizatorul este ales dintre : dioxid de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acesteia cu 1-30% rutil, ca atare sau dopat cu metale (Fe, Co, Ni, Cu, Ag) sau nemetale (B, C, N, S), având particule cu diametrul de 1-100 nm și o suprafață specifică de 25-100 m²/g (măsurată prin metoda BET).
4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** umplutura suport este aleasă dintre : sulfat de calciu, 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.