



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00571

(22) Data de depozit: 11/09/2020

(41) Data publicării cererii:
30/03/2022 BOPI nr. 3/2022

(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.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C,
ET.3, AP.18, SECTOR 2, 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;
• ISPAS GEORGIANA CORNELIA,
STR.LUNTREI, NR.2-4, BL.8, SC.4, AP.169,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• PURCAR VIOLETA, STR.SECUIILOR,
NR.13, BL.19, SC.1, ET.4, AP.18,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• MANEA RALUCA, STR.C.A.ROSETTI,
NR.11, BRĂILA, BR, RO

(54) MATERIALE PELICULOGENE HIDROSOLUBILE CU EFECT
FOTOCATALITIC LA IRADIERE CU LUMINĂ NATURALĂ SAU
ARTIFICIALĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale peliculogene cu efect fotocatalitic la iradierea cu lumină naturală sau artificială. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de amestecare sub agitare a unui dispersant de tip poliacrilat de amoniu sau de sodiu și polietilenglicoli, un solvent de tip mono și dialchil eteri ai etilenglicolului, în prezența unui antispumant de tip ulei siliconic și a unui biocid, în apă demineralizată care conține un liant de tip rășini siloxanice, acril-siloxanice și stiren-acrilice, dispersarea nanocom-

pozitelor catalitice de tip dioxid de titan anatas, eventual în amestec cu 1...30% rutil, având un conținut de 0,01...10% oxid de grafenă, în amestecul de aditivi, dispersarea materialului suport pentru catalizator de tip carbonat de calciu și adăugarea unui modificador reologic pentru stabilizarea dispersiei și a unei substanțe bazice pentru corectarea pH-ului la 5,5...10.

Revendicări: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr.a 2020 00571.....
Data depozit 11 -09- 2020.....

Materiale peliculogene hidrosolubile cu efect fotocatalitic la iradiere cu lumină naturală sau artificială și procedeu de obținere a acestora

Invenția se referă la materiale peliculogene diluabile cu apă având efect fotocatalitic la lumină naturală sau artificială, utilizate pentru acoperirea suprafețelor elementelor exterioare și interioare ale construcțiilor. Pe baza interacției nanocompozitelor fotocatalitice obținute din dioxid de titan și oxid de grafenă, cu radiația luminoasă naturală sau artificială, se generează perechi electroni-goluri care inițiază formarea unor specii reactive care participă în reacții redox cu moleculele de contaminanți organici de la suprafață, conducând în final la descompunerea acestora. Acoperirile de acest tip generează obținerea suprafețelor cu autocurățare fotocatalitică, eficacitatea ridicată a acestora fiind datorată în principal de limitarea reacției de recombinație a perechilor de sarcini generate la iradiere cu lumină naturală sau artificială, precum și de schimbările survenite în nivelurile energetice ale nanocompozitelor prin heterojoncțiunile realizate între componente.

Sunt cunoscute procedee de obținere a unor materiale peliculogene fotocatalitice prin dispersarea unor semiconductori oxidici dopați cu metale tranzitionale, în prezența unor lianți organici (**WO 2019/074386**). În marea majoritate a cazurilor de acest tip, are loc descompunerea liantului organic prin efect fotocatalitic, observabil la început prin îngălbenirea peliculei și în final prin apariția fenomenului de cretare. Un procedeu prin care se diminuează fenomenul descompunerii fotocatalitice a liantului organic presupune depunerea nanoparticulelor de dioxid de titan aflate în suspensie apoasă, peste substratul inițial ce conține în cantitate mare un material anorganic utilizat drept umplutură (**US 8647565**).

O altă abordare constă în înglobarea fotocatalizatorului în materiale anorganice cu rol de umplutură, cum ar fi : dioxid de siliciu, alumină sau alte materiale poroase, cu scopul de a preveni reacția cu liantul, însă și în acest caz are loc o inactivare totală sau parțială a fotocatalizatorului (EP 2188125).

Alte procedee presupun obținerea unor materiale peliculogene de tip organosilanic (US 8481446), dar fenomenul de diminuare a activității fotocatalitice este accentuat și în aceste cazuri.

Dezavantajele compozițiilor prezentate constau în : activitate fotocatalitică exclusiv la iradiere cu lumină ultravioletă, activitate catalitică redusă din cauza suprafeței specifice limitate a fotocatalizatorului precum și din cauza reacției de recombinație a sarcinilor generate la suprafața catalizatorului, activitate scăzută a fotocatalizatorilor din cauza interacțiilor cu lianții anorganici, descompunerea lianților organici prin fotocataliză și obținerea efectelor de îngălbenire și creștere a materialelor peliculogene reticulate.

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 materiale peliculogene fotocatalitice hidrosolubile, care aplicate pe structuri de construcții prezintă putere mare de acoperire, aderență bună la suport, rezistență termică, la intemperii și la oxidare fotochimică foarte bune și descompun în componente inofensive, prin oxidare fotocatalitică, substanțe organice și gaze anorganice, activitatea fotocatalitică fiind ridicată în condiții de iradiere cu lumină solară sau artificială.

Materialele peliculogene fotocatalitice hidrosolubile obținute conform invenției înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că sunt constituite din : 1...20% nanocompozite fotocatalitice, 20...50% material suport, 5...20% liant, 1...20% modificador

reologic, 0,1...5% antispumant, 0,1...2% biocid, 0,1...10% dispersant, 0,1...10% solvent auxiliar, 5...20% apă demineralizată și au un pH cuprins între 5,5...10.

Procedeu de obținere a materialelor peliculogene hidrosolubile cu efect fotocatalitic la iradiere cu lumină naturală sau artificială, conform invenției, constă în aceea că dispersarea nanocompozitelor fotocatalitice 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 : nanocompozite fotocatalitice 0,1...0,5 : 1 și a unui solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : nanocompozite fotocatalitice 0,1...0,5 : 1, în prezența unui antispumant și a unui biocid, în apa demineralizată care conține liantul, la un raport masic liant : nanocompozite fotocatalitice 1...5 : 1, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a materialului suport, la un raport masic material suport : nanocompozite fotocatalitice 1...50 : 1, iar în final dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la acesta a modificatorului reologic și corectând pH-ul la 5,5...10 prin adăugarea unei substanțe cu caracter bazic.

Nanocompozitele fotocatalitice pot fi alese dintre : dioxid de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acestuia cu 1-30% rutil, având un continut de 0,01-10% oxid de grafenă.

Materialul suport pentru catalizator poate fi ales dintre : carbonat de calciu, talc, silice, alumină, kaolin, bentonită și hidroxiapatită.

Liantul poate fi ales dintre rășini : siloxanice, acril-siloxanice, acrilice și stiren-acrilice.

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

Antispumantul poate fi ales ales dintre : ulei siliconic și alcooli C4-C8.

Biocidul poate fi ales dintre : 5-cloro-2-metil-, 2-octil-, 2-metil- și 1,2-benzotiazol-3-onă.

Dispersantul se poate alege dintre : poliacrilat de amoniu sau de sodiu (grad de polimerizare $n=1000...5000$), polietilenglicoli (masa molară $M=400-4000$) și polietilenglicolalchileteri (grad de etoxilare $n=6...40$, alchil C10-C18).

Solventul auxiliar poate fi ales dintre : mono și dialchil eteri ai etilenglicolului (alchil C1-C8)

Substanța cu caracter bazic poate fi aleasă dintre : etanolamine, soluție apoasă de amoniac 25% și soluție apoasă de hidroxid de tetraalchilamoniu (alchil C1-C4) 40%, procentele fiind exprimate în greutate.

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- materialele peliculogene obținute prezintă efect fotocatalitic atât la iradiere cu lumină din domeniul ultraviolet cât și din domeniul vizibil, crescând astfel eficiența proceselor de oxidare fotocatalitică;
- activitate crescută a nanocompozitelor fotocatalitice datorită depunerii acestora pe suport mineral cu efect pozitiv asupra creșterii suprafeței de contact cu contaminanții;
- materialele peliculogene fotocatalitice au rezistențe fizico-chimice, fotochimice și termice foarte bune;
- activitatea fotocatalitică este ridicată în orice condiții de iluminare, solară sau artificială și se menține la un nivel ridicat pe parcursul duratei medii de viață a materialelor peliculogene;

- procedeul de obținere a materialelor peliculogene fotocatalitice nu generează ape reziduale sau deșeuri care să necesite cheltuieli pentru epurare sau decontaminare;
- procesul fotocatalitic de descompunere a contaminanților este ideal pentru mediile urbane în care traficul și nivelurile de poluare sunt ridicate, pe lângă îmbunătățirea calității aerului, vopselele fotocatalitice prezintă rezistențe ridicate la alge și fungi și descompun spori, mucegaiuri și alți contaminanți de pe suprafață.

Se prezintă în continuare trei exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1. Se amestecă sub agitare energetică realizată cu un Dispensor Ultra-Turrax, 4,8 kg polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare $n=25$), 7,5 kg 2-butoxietanol, 1 kg 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 1,5 kg 1-hexanol cu 66,3 kg rășină acrilică emulsionată cu 104,3 kg apă demineralizată. După omogenizarea amestecului se dispersează sub agitare 49,3 kg nanocompozit fotocatalitic, conținând dioxid de titan (70% anatas - 30% rutil) și 2% oxid de grafenă, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 287,8 kg carbonat de calciu. În final, la compoziția rezultată se adaugă 71,8 kg carboximetilceluloză și se corectează pH-ul amestecului la 8,5 cu o soluție de amoniac 25% în greutate, obținându-se 625 kg material peliculogen fotocatalitic care conține : 7,9% nanocompozit fotocatalitic, 46 % carbonat de calciu, 10,6% rășină acrilică, 11,5% carboximetilceluloză, 0,8% polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare $n=25$), 1,2% 2-butoxietanol, 0,2% 5-cloro-2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,2% 1-hexanol și 21,6% apă demineralizată.

Exemplul 2. Se amestecă sub agitare energetică realizată cu un Dispensor Ultra-Turrax, la temperatura de 20°C, 3,8 kg polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare $n=22$), 5,3 kg 2-

octiloxietanol, 0,8 kg 2-octil-2H-izotiazol-3-onă și 1,5 kg ulei de silicon cu 60 kg rășină acril-siloxanică emulsionată cu 74,1 kg apă demineralizată. După omogenizarea amestecului se dispersează sub agitare 38,6 kg nanocompozit fotocatalitic, conținând dioxid de titan (100% anatas) și 0,1% oxid de grafenă, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 204,4 kg bentonită. În final, la compoziția rezultată se adaugă 49,3 kg emulsie alcalină modificată hidrofobic (HASE) și se corectează pH-ul amestecului la 9,5 cu o soluție apoasă de hidroxid de tetraetilamoniu 40% în greutate, obținându-se 445 kg material peliculogen fotocatalitic care conține : 8,7% nanocompozit fotocatalitic, 45,9 % bentonită, 13,5% rășină acril-siloxanică, 11,1% emulsie alcalină modificată hidrofobic (HASE), 0,9% polietilenglicolceteleter (grad de etoxilare n=22), 1,2% 2-octiloxietanol, 0,2% 2-octil-2H-izotiazol-3-onă, 0,3% ulei de silicon și 18,2% apă demineralizată.

Exemplul 3. Se amestecă sub agitare energetică realizată cu un Dispersor Ultra-Turrax, la temperatura de 20°C, 1,6 kg polietilenglicol (n=4000), 4,1 kg 1,2-dibutoxietan, 0,4 kg 2-metil-2H-izotiazol-3-onă și 0,8 kg 2-etil-hexanol cu 34 kg rășină stiren-acrilică emulsionată cu 79,1 kg apă demineralizată. După omogenizarea amestecului, se dispersează sub agitare 39,5 kg nanocompozit fotocatalitic, conținând dioxid de titan (90% anatas - 10% rutil) și 0,5% oxid de grafenă, iar apoi la suspensia rezultată se adaugă sub agitare 189,7 kg kaolin. În final, la compoziția rezultată se adaugă 41,5 kg hidroxietilceluloză și se corectează pH-ul amestecului la 8,5 cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu 5% în greutate, obținându-se 413 kg material peliculogen fotocatalitic care conține : 9,6% nanocompozit fotocatalitic, 45,9 % kaolin, 8,2% rășină stiren-acrilică, 10% hidroxietilceluloză, 0,4% polietilenglicol (n=4000), 1% 1,2-dibutoxietan, 0,1% 2-metil-2H-izotiazol-3-onă, 0,2% 2-etil-hexanol și 24,6% apă demineralizată.

REVENDICĂRI

1. Materiale peliculogene fotocatalitice hidrosolubile, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din : 1...20% nanocompozite fotocatalitice (dioxid de titan anatas sau amestecuri ale acestuia cu 1-30% rutil, având un continut de 0,01-10% oxid de grafenă), 20...50% material suport, 5...20% liant, 1...20% modificator reologic, 0,1...5% antispumant, 0,1...2% biocid, 0,1...10% dispersant, 0,1...10% solvent auxiliar, 5...20% apă demineralizată și au un pH cuprins între 5,5...10.
2. Procedeu de obținere a materialelor peliculogene definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** dispersarea nanocompozitelor fotocatalitice 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 : nanocompozite fotocatalitice 0,1...0,5 : 1 și a unui solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : nanocompozite fotocatalitice 0,1...0,5 : 1, în prezența unui antispumant și a unui biocid, în apa demineralizată care conține liantul, la un raport masic liant : nanocompozite fotocatalitice 1...5 : 1, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a materialului suport, la un raport masic material suport : nanocompozite fotocatalitice 1...50 : 1, iar în final dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la acesta a modificatorului reologic și corectând pH-ul la 5,5...10 prin adăugarea unei substanțe cu caracter bazic.
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** nanocompozitele fotocatalitice sunt alese dintre : dioxid de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acesteia cu 1-30% rutil, având un continut de 0,01-10% oxid de grafenă.

4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** materialul suport pentru catalizator este ales dintre : carbonat de calciu, talc, silice, alumină, kaolin, bentonită și hidroxiapatită.
5. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** liantul este ales dintre rășini : uretanice, siloxanice, acrilice, stiren–acrilice și amestecuri ale acestora.