



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00645

(22) Data de depozit: 14/10/2020

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. 4/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PURCAR VIOLETA, STR.SECUIILOR,
NR.13, BL.19, SC.1, ET.4, AP.18,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• 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;
• RĂDULY FLORENTINA MONICA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B,
ET.10, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• MANEA RALUCA, STR.C.A. ROSETTI,
NR.11, BRĂILA, BR, RO;
• ISPAS GEORGIANA CORNELIA,
STR.LUNTREI, NR.2-4, BL.8, SC.4, AP.169,
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

(54) COMPOZIȚII SOL-GEL NANOHIBRIDE BICOMPONENT
FOTOCATALITICE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compoziții sol-gel nanohibride bicomponent cu performanțe fotocatalitice. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: preparare a unui amestec alcoxisilanic prin amestecarea a 0,1...20% solvent auxiliar de tip etanol și izopropanol, 40...90% modificador de rețea de tip alcoxisilani cu grupări alchil, aril, vinil, 40...90% formator de rețea de tip tetraetoxisilan, tetrametoxisilan și substanță cu caracter acid de tip acid clorhidric, acid azotic, în prezența a 0,1...2% soluție de azotat de argint, dispersarea în acest amestec a 0,5...10% agent de complexare de tip anhidridă maleică, respectiv,

agent de reticulare de tip tetraetilortotitanat, stabilizarea dispesiei prin adăugarea substanței cu caracter acid, a 0,1...0,5% agent reducător de tip D-glucoză, respectiv, fotoinițiator UV de tip dimetilacetatul benzaldehidei, în paralel se dispersează 0,5...10% catalizator dopat cu Fe în solvent etanol sau izopropanol, rezultând două compoziții nanohibride care se aplică concomitent/succesiv pe suprafețe, rezultând filme hibride cu efect fotocatalitic crescut pe suprafețele acoperite.

Revendicări: 4

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 sol-gel nanohibride bicomponent fotocatalitice și procedeu de obținere a acestora

Invenția se referă la compoziții sol-gel nanohibride bicomponent fotocatalitice utilizate pentru acoperirea sticlei optice, a panourilor de protecție a celulelor solare precum și a suprafețelor panourilor arhitecturale. Filmele subțiri obținute cu astfel de compoziții permit funcționalități mecanice, fizico-chimice și estetice de suprafață distincte, incluzând suprafață finisată superior și performanță fotocatalitică îmbunătățită.

Sunt cunoscute procedee de obținere a unor formulări sol-gel ce cuprind materiale componente cu siliciu și titan pentru formarea de filme antireflexie pe diferite tipuri de substraturi. Încorporarea oxidului de titan într-un strat antireflexie conduce la realizarea unor acoperiri poroase, realizându-se astfel scăderea indicelui de refracție al acestuia (US 9221976 B2).

Un al procedeu presupune obținerea unor soluții de dioxid de titan (TiO_2) și dioxid de siliciu (SiO_2) din sortimente comerciale (EP 0913447). Pentru pregătirea solurilor a fost necesară adăugarea de diverși aditivi, cum ar fi surfactanți, solvenți organici și silicon, acoperirile obținute fiind active fotocatalitic. Dezavantajul procedurii constă în consumul energetic ridicat și utilizarea unor aparate speciale pentru dispersarea particulelor de TiO_2 și SiO_2 disponibile comercial, astfel încât să se distrugă aglomeratele și să se prevină reaglomerarea particulelor elementare prin stabilizarea dispersiilor.

O altă variantă presupune utilizarea unor compoziții pe bază de particule de dioxid de titan fotocatalitice, combinate cu lianți, agenți de umplură și alte ingrediente. În acest caz, compozițiile sunt eficiente pentru formarea de acoperiri care prezintă activitate fotocatalitică și durabilitate îmbunătățită (WO 2017/156372). Combinațiile specifice de ingrediente includ utilizarea unor materiale cu costuri ridicate necesare pentru formarea compozițiilor de acoperire fotocatalitice cu eficiență ridicată.

Obținerea de materiale anorganice modificate cu resturi organice care formează matricea la care se adăuga particulele de dioxid de titan pentru formarea unei dispersii aplicabile pe diferite substraturi, constituie obiectul unei alte variante cunoscute (US 7449245 B2). În cazul substraturilor de tipul sticlei, aplicarea directă a materialului fotocatalitic de acest tip prezintă dezavantajul că ionii de sodiu din sticlă difuzează în stratul fotocatalitic, ceea ce deteriorează în timp substratul și/sau perturbă procesul fotocatalitic.

Pentru îmbunătățirea adsorbției și eficienței agentului de fotocataliză, a fost obținută o compoziție fotocatalitică formată dintr-un fotocatalizator și o dispersie apoasă coloidală

de dioxid de siliciu (SiO_2) cuprinzând particule de silice capabile să conducă la agregare după ce au acoperit fotocatalizatorul (**US 6906001 B1**). Dezavantajul, în acest caz constă în reducerea activității fotocatalitice.

Există și procedee care presupun fabricarea straturilor subțiri organic-anorganice hibride active fotocatalitic pe baza siloxanilor și dispersiilor și solurilor de TiO_2 (**WO 2004/108846; 2004/00557**).

Dezavantajele compozițiilor prezentate constau în: prepararea solurilor din substanțele chimice prea scumpe, realizarea de materiale compozite fotocatalitice cu durată de viață limitată, utilizarea unor mijloacele dificile de aplicare a solului pe suport cu întărirea suplimentară a acoperirii prin tratament termic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea unor concentrații eduse de aditivi organici nevolatili, precum și stabilirea optimă a condițiilor de lucru astfel încât să asigure obținerea printr-un procedeu simplu, economic, eficient și reproductibil calitativ a unor compoziții sol-gel nanohibride bicomponent fotocatalitice pentru obținerea de acoperiri cu transparență ridicată, dar și cu activitate fotocatalitică îmbunătățită.

Compozițiile sol-gel nanohibride bicomponent fotocatalitice obținute conform invenției sunt constituite din : 40...90% formator de rețea, 40...90% modificador de rețea, 0,1...20% solvent auxiliar, 0,1...2% soluție de azotat de argint, 0,5...10% agent de complexare, 0,5...10% agent de reticulare, 0,1...10% substanța cu caracter acid, 0,1...5% agent reducător, 0,1...5% fotoinițiator UV, 0,5...10% fotocatalizator.

Procedeele de obținere a compozițiilor sol-gel nanohibride bicomponent fotocatalitice, conform invenției, constă în aceea că, compoziția sol-gel este obținută prin prepararea într-o primă etapă a amestecului alcoxisilanic prin adăugarea unui solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, a unui formator de rețea, la un raport masic formator de rețea : modificador de rețea 0,5...1 : 1 și a unei substanțe cu caracter acid, la un raport masic substanță cu caracter acid : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, în prezența unei soluții de azotat de argint, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a agentului de complexare, la un raport masic agent de complexare : modificador de rețea 0,5...10 : 1, a agentului de reticulare, la un raport masic agent de reticulare : modificador de rețea 0,5...10 : 1, iar în final dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la aceasta a unei substanțe cu caracter acid, a unui agent reducător și a unui fotoinițiator UV. În paralel se dispersează fotocatalizatorul într-un solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : fotocatalizator 0,1...0,5 : 1. Filmele hibride fotocatalitice se obțin prin aplicare concomitentă sau succesivă a celor două materiale pe suprafața de acoperit.

Formatorul de rețea poate fi ales dintre : tetraetoxisilan și tetrametoxisilan.

Modificatorul de rețea poate fi ales dintre : alcoxisilani cu grupări alchil, aril, arilalchil, benzoil, amino, vinil, epoxi, metacrilat, cloropropil, mercapto și hexametildisilazan.

Solventul auxiliar poate fi ales dintre : n-butanol, izopropanol, n-propanol, etanol, metanol, 2-etil-1-hexanol, 1-octanol, ciclododecanol, tetrahidrofuran și dimetilsulfoxid.

Agentul generator de nanoparticule poate fi ales dintre : azotat de argint și argint coloidal.

Fotoinițiatorul UV poate fi ales dintre : dimetilacetalul benzaldehydei, dietoxiacetofenonă, benzoin etil eter, benzofenonă și 1-hidroxi-ciclohexilfenil-cetonă.

Substanța cu caracter acid poate fi aleasă dintre : acid azotic, acid clorhidric, acid ulfuric, acid acetic, acid oxalic, acid trifluoroacetic, acid benzoic, acid hexanoic, acid fenilglioilic și acid sulfamic.

Agentul de complexare poate fi ales dintre : anhidridă maleică, acetat de etil, glicidil metacrilat, maleat mono și disodic și acrilamidă.

Agentul de reticulare poate fi ales dintre : tetraetilortotitanat, tetrabutilortotitanat, tetraizopropilortotitanat, tetraclorură de titan, izopropoxid de aluminiu și tri-sec-butoxid de aluminiu.

Agentul reducător poate fi ales dintre : D-glucoză, citrat de sodiu și dimetilaminoboran.

Fotocatalizatorul poate fi ales dintre : dioxid de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acestuia cu 1-30% rutil, ca atare sau dopat cu metale (Fe, Co, Ni, Cu, Ag).

Aplicarea concomitentă sau succesivă a compozițiilor se poate face prin pulverizare, pensulare, roluire, imersare, turnare sau centrifugare.

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- materialele de acoperire sol-gel fotocatalitice au rezistență fizico-chimică foarte bună, prezintă transparență ridicată și sunt stabile termodinamic;
- compozițiile sol-gel nanohibride filmogene fotocatalitice prezintă o stabilitate mare la microorganisme patogene, încadrându-se în categoria de risc ecotoxicologic redus;
- materialele sol-gel fotocatalitice prezintă un efect fotocatalitic crescut pe suprafețele pe care se aplică;
- procedeul de obținere a materialelor sol-gel nanohibride filmogene fotocatalitice nu presupune existența unor agenți de stabilizare care reduc perioada de depozitare, este ușor de implementat și oferă pelicule de compoziție și grosime uniforme.

Se prezintă în continuare trei exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 25°C, 88,4 kg etanol, 180 kg metiltrietoxisilan, 235,4 kg glicidiloxipropiltrimetoxisilan și 130,5 kg soluție de azotat de argint (AgNO_3 , 0,1N) preparată utilizând soluție de HNO_3 (1%). După omogenizarea amestecului se adaugă sub agitare 4 kg anhidridă maleică, 19,2 kg tetraizopropilortotitanat și 61,6 kg soluție de D-glucoză (1%). În paralel se dispersează 1 kg fotocatalizator în 157,8 kg etanol. Filmele hibride fotocatalitice se obțin prin aplicare concomitentă sau succesivă a celor două materiale pe suprafața de acoperit.

Exemplul 2. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 25°C, 589,5 kg izopropanol, 27,6 kg acid clorhidric (0,1 N), 197,4 kg tetraetoxisilan, 55,4 kg dimetoxidimetilsilan, 70,5 kg octiltrietoxisilan, 31,2 kg hexadeciltrimetoxisilan și 107 kg glicidiloxipropiltrimetoxisilan. După omogenizarea amestecului se adaugă sub agitare 6 kg anhidridă maleică, 20,8 kg soluție de izopropoxid de aluminiu preparată în izopropanol și 120 kg acid clorhidric (0,1 N). În paralel se dispersează 1 kg fotocatalizator în 157,2 kg izopropanol și 15,4 kg hexametildisilazan. Filmele hibride fotocatalitice se obțin prin aplicare concomitentă sau succesivă a celor două materiale pe suprafața de acoperit.

Exemplul 3. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 25°C, 589,5 kg izopropanol, 27,6 kg acid clorhidric (0,1 N), 197,4 kg tetraetoxisilan, 65,2 kg dimetiletovinilsilan și 31,1 kg hexadeciltrimetoxisilan. După omogenizarea amestecului se adaugă sub agitare 5 kg anhidridă maleică, 19,2 kg tetraizopropilortotitanat, 120 kg acid clorhidric (0,1 N) și 10,14 kg dimetilacetalul benzaldehidei. În paralel se dispersează 1 kg fotocatalizator dopat cu Fe în 157,2 kg izopropanol. Filmele hibride fotocatalitice se obțin prin aplicare concomitentă sau succesivă a celor două materiale pe suprafața de acoperit.

REVENDICĂRI

1. Compoziții sol-gel nanohibride bicomponent fotocatalitice, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din : 40...90% formator de rețea, 40...90% modificador de rețea, 0,1...20% solvent auxiliar, 0,1...2% soluție de azotat de argint, 0,5...10% agent de complexare, 0,5...10% agent de reticulare, 0,1...10% substanța cu caracter acid, 0,1...5% agent reducător, 0,1...5% fotoinițiator UV, 0,5...10% fotocatalizator.
2. Procedeu de obținere a compozițiilor sol-gel nanohibride bicomponent fotocatalitice prezentate în revendicarea 1, care constă în obținerea compoziției sol-gel prin prepararea într-o primă etapă a amestecului alcoxisilanic prin diluarea formatorului de rețea și a modificadorului de rețea în solvent auxiliar, substanță cu caracter acid și soluție de azotat de argint, urmată de dispersarea agentului de complexare pentru stabilizarea dispersiei, temporizarea reacțiilor prin adăugarea agentului de reticulare și reducerea argintului în soluție prin adăugarea unui agent reducător și adăugarea unui fotoinițiator UV, **caracterizat prin aceea că**, compoziția sol-gel este obținută prin prepararea într-o prima etapă a amestecului alcoxisilanic prin adăugarea unui solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, a unui formator de rețea, la un raport masic formator de rețea : modificador de rețea 0,5...1 : 1 și a unei substanțe cu caracter acid, la un raport masic substanță cu caracter acid : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, în prezența unei soluții de azotat de argint, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a agentului de complexare, la un raport masic agent de complexare : modificador de rețea 0,5...10 : 1, a agentului de reticulare, la un raport masic agent de reticulare : modificador de rețea 0,5...10 : 1, iar în final dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la aceasta a unei substanțe cu caracter acid, a unui agent reducător și a unui fotoinițiator UV. În paralel se dispersează fotocatalizatorul într-un solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : fotocatalizator 0,1...0,5 : 1. Filmele hibride fotocatalitice se obțin prin aplicare concomitentă sau succesivă a celor două materiale pe suprafața de acoperit.
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).
4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** modificadorul de rețea poate fi ales dintre : alcoxisilani cu grupări alchil, aril, arilalchil, benzoil, amino, vinil, epoxi, metacrilat, cloropropil, mercapto și hexametildisilazan.