



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00316**

(22) Data de depozit: **09/06/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/12/2023 BOPI nr. **12/2023**

(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;**

• **RADULY FLORENTINA MONICA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B, ET.10,
AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚII HIBRIDE FILMOGENE CU PROPRIETĂȚI
ANTIREFLEXIE ȘI DE AUTOCURĂȚARE ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compoziții hibride filmogene cu proprietăți antireflexie și autocurățare pentru aplicare pe sticlă optică, materiale polimerice sau ceramică având drept scop modificarea proprietăților fizico-chimice, mecanice, topografice și estetice de suprafață pentru asigurarea protecției și conservării materialelor pe care se aplică. Procedeu, conform invenției, constă în prepararea unui amestec alcoxisilanic prin amestecarea sub agitare și eventual încălzire până la 60°C a unui formator de rețea ales dintre tetraetoxisilan și trimetoxisilan, un modificador de rețea de tip alcoxisilanic cu grupări alchil, aril, arilalchil și grupări funcționale de tip amino și epoxi, a unei substanțe cu caracter acid clorhidric, acid perfluoro-

oanoic, eventual a unui agent de oxidare de tip persulfat de amoniu, într-un solvent auxiliar, ales dintre metanol, etanol și izopropanol, urmată de dispersarea agentului de complexare de tip anhidridă maleică, a agentului de reticulare ales dintre tetraizopropilortotitanat și triizopropoxid de aluminiu, și, în final, de stabilizarea dispersiei prin adăugarea unui agent de silanizare de tip trimetilclorosilan, rezultând compoziții hibride filmogene stabile fizico-chimic și termic care se aplică imediat pe suprafața de lucru pentru realizarea unor acoperiri compacte și omogene, cu transparență ridicată și efect de autocurățare îmbunătățit.

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 HIBRIDE FILMOGENE CU PROPRIETĂȚI ANTIREFLEXIE ȘI DE AUTOCURĂȚARE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la compoziții hibride filmogene cu proprietăți antireflexie și de autocurățare pentru suprafețe precum sticla optică, polimeri și ceramică. Peliculele subțiri obținute cu astfel de compoziții permit funcționalități fizico-chimice, mecanice, topografice și estetice de suprafață distincte, incluzând suprafață reziduală durabilă și performanță optică îmbunătățită.

Sunt cunoscute procedee de obținere a unor compoziții ce conțin materiale componente cu siliciu și aluminiu pentru formarea de filme transparente pe diferite tipuri de substraturi. Adăugarea nanoparticulelor de oxid de aluminiu în compoziția silanică conduce la realizarea unor filme cu suprafață rugoasă și asperități ce afectează transparența acoperiri (**WO 2018/198937 A1**).

Un al procedeu presupune obținerea unor formulări sol-gel ce cuprind soluții mixte de dioxid de titan (TiO_2) și dioxid de siliciu (SiO_2) pentru realizarea unor acoperiri cu indice de refracție diferit. Dezavantajul procedurii constă în depunerea multistrat a acestor compoziții pe diferite suprafețe pentru realizarea unor filme cu proprietate de autocurățare (**US 8883252 B2**), conducând astfel la un consum ridicat de materiale cu porozitate variabilă.

Obținerea de compoziții pe bază de materiale oxidice și surfactant depuse pe diferite suprafețe neporoase pentru realizarea unor filme cu proprietate de autocurățare, constituie obiectul unei alte variante cunoscute (**US 2010/0062966 A1**). În acest caz, dezavantajul constă în utilizarea unor antioxidanți pentru realizarea unor filme subțiri solide.

O altă variantă presupune utilizarea unor compoziții formate din materiale silanice și aditivi pentru formarea de acoperiri care prezintă proprietăți antireflexie, hidrofobe și rezistență ridicată la abraziune (**US 9461185 B2**). Dezavantajul procedurii constă în aplicarea compozițiilor după un timp îndelungat de îmbătrânire a acestora și prelucrarea succesivă la temperaturi scăzute și/sau ridicate pentru formarea unor filme cu eficiență ridicată.

Un al procedeu presupune fabricarea filmelor subțiri pe bază de siloxani dispersați într-un solvent alcalin care prezintă proprietăți superhidrofobe și de autocurățare. În cazul substraturilor de tipul sticlei, aplicarea directă a materialului silanic de acest tip a constat în tratamentul cu plasmă pentru formarea unui substrat hidroxilat (**US 10493489 B2**). În

acest caz, dezavantajul constă în utilizarea unui procedeu de tratare care necesită costuri de investiții relativ mari.

Pentru îmbunătățirea proprietății de autocurățare în cazul substraturilor de tipul sticlei, a fost obținută o compoziție formată dintr-o dispersie apoasă coloidală de dioxid de siliciu (SiO_2) și o rășină termoplastică (**US 2010/0004373 A1**). Dezavantajul, în acest caz, constă în formarea unor conglomerate care conduc la reducerea transparenței suprafeței acoperite.

Există și procedee care presupun obținerea de compoziții hibride nanosilanice pentru formarea de acoperiri care prezintă proprietăți antireflexie (**US 10131802 B2**; **US 2016/0340234 A1**).

Dezavantajele compozițiilor prezentate constau în: prepararea soluțiilor din materiale foarte scumpe, realizarea de materiale compozite hibride cu performanță scăzută, folosirea unor tehnici costisitoare de aplicare a solului pe suport pentru uniformizarea proprietăților fizico-mecanice, întărirea succesivă a acoperirii prin tratament termic ce conduce la costuri ridicate de fabricare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea unor concentrații reduse de reactivi chimici nevolatili și neagresivi pentru mediul înconjurător, precum și stabilirea condițiilor optime de lucru astfel încât, printr-un procedeu simplu, rapid, sustenabil, economic și reproductibil calitativ, să asigure obținerea a unor compoziții hibride filmogene stabile din punct de vedere fizico-chimic și termic pentru realizarea a unor acoperiri compacte și omogene, cu transparență ridicată, dar și cu efect de autocurățare îmbunătățit.

Compozițiile hibride filmogene obținute conform invenției sunt constituite din : 40...90% formator de rețea, 40...90% modificador de rețea, 5...50% solvent auxiliar, 0,5...10% agent de complexare, 0,5...10% agent de reticulare, 0,1...10% agent de silanizare, 0,1...5% agent de oxidare, 0,5...30% substanța cu caracter acid.

Procedeul de obținere a compozițiilor hibride filmogene, conform invenției, constă în aceea că, compoziția hibridă filmogenă este obținută în intervalul de temperatură 25...70°C, la o viteză de rotație 400...700 rpm și o perioadă de timp 2...4 ore, prin prepararea într-o primă etapă a amestecului alcoxisilanic prin adăugarea unui agent de oxidare, la un raport masic agent de oxidare : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, a unui solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : modificador de rețea 0,5...10 : 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 0,5...10 : 1, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a

agentului de complexare, la un raport masic agent de complexare : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, a agentului de reticulare, la un raport masic agent de reticulare : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, dispersia astfel obținută se poate păstra la loc uscat în recipiente închise sau se continuă procesul prin stabilizarea dispersiei prin adăugarea unui agent de silanizare, a unui solvent auxiliar și a unei substanțe cu caracter acid pentru aplicare imediata pe suprafața de lucru.

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

Modificadorul de rețea poate fi ales dintre : alcoxisilani cu grupări alchil, aril, arilalchil, amino, epoxi, glicidoxi, metacrilat, acrilic, mercapto și perfluoro.

Solventul auxiliar poate fi ales dintre : apă, metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, 1-octanol, ciclododecanol și metil izobutil cetonă.

Substanța cu caracter acid poate fi aleasă dintre : acid azotic, acid clorhidric, acid sulfuric, acid acetic, acid cromic, acid carboxilic, acid oxalic, acid trifluoroacetic, acid benzoic, acid ortosilicic, acid carbonic și acid hexanoic.

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

Agentul de reticulare poate fi ales dintre : tetraetilortotitanat, tetrabutylortotitanat, tetraizopropilortotitanat, tetraclorură de titan, n-butoxid de titan, hidroxid de aluminiu, izopropoxid de aluminiu, tri-sec-butoxid de aluminiu, clorură de aluminiu și sulfat de aluminiu.

Agentul de silanizare poate fi ales dintre: trimetilclorosilan și triclorododecilsilan.

Agentul de oxidare poate fi ales dintre : persulfat de amoniu, persulfatul de sodiu, persulfat de potasiu, bromat de potasiu și bromat de sodiu.

Aplicarea compozițiilor hibride filmogene se poate face prin pulverizare, pensulare, roluire, imersare, turnare sau centrifugare după ce în prealabil suprafața a fost curățată.

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- materialele hibride filmogene de acoperire au structură chimică stabilă; rezistență fizico-chimică foarte bună și prezintă transparență ridicată;
- compozițiile hibride filmogene nu dezvoltă microorganisme patogene, încadrându-se în categoria de risc ecotoxicologic redus;
- materialele hibride filmogene prezintă un efect antireflexie ridicat pe suprafețele pe care se aplică;
- materialele hibride filmogene determină eliberarea murdăriei sub forma depunerilor de materii grase și a altor contaminanți de pe suprafețele pe care se aplică fără a recurge la folosirea unor materiale și dispozitive suplimentare;

- procedeul de obținere a materialelor hibride filmogene nu presupune existența unor agenți de stabilizare care micșorează perioada de stocare, este ușor de implementat și oferă filme de compoziție și grosime uniforme.

Se prezintă în continuare 5 exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 60°C, 39,3 g izopropanol, 2,4 g acid clorhidric (0,1 N), 9,8 g tetraetoxisilan, 3,1 g hexadeciltrimetoxisilan și 0,1 g acid perfluorooctanoic diluat în 39,3 g izopropanol (se adaugă toată cantitatea). După omogenizarea amestecului se adaugă sub agitare 0,2 g anhidridă maleică, 1 g soluție de izopropoxid de aluminiu preparată în izopropanol și 6 g acid clorhidric (0,1 N). Filmele hibride filmogene se obțin prin aplicarea imediată a materialului pe suprafața de acoperit.

Exemplul 2. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 25°C, 39,3 g izopropanol, 3 g acid clorhidric (0,1 N), 7,2 g trimetoxisilan, 14,1 g dimetoxidimetilsilan și 32,6 g octiltriethoxisilan. După omogenizarea amestecului se adaugă sub agitare 0,2 g anhidridă maleică, 1 g soluție de izopropoxid de aluminiu preparată în izopropanol și 3 g acid clorhidric (0,1 N). Filmele hibride filmogene se obțin prin aplicarea imediată a materialului pe suprafața de acoperit.

Exemplul 3. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 60°C, 39,3 g izopropanol, 2,4 g acid clorhidric (0,1 N), 19,7 g tetraetoxisilan, 8,4 g metiltriethoxisilan, 3,1 g hexadeciltrimetoxisilan și 0,1 g acid perfluorooctanoic diluat în 31,4 g izopropanol (se adaugă toată cantitatea). După omogenizarea amestecului se adaugă sub agitare 0,2 g anhidridă maleică, 1,4 g trimetilclorosilan și 6 g acid clorhidric (0,1 N). Filmele hibride filmogene se obțin prin aplicarea imediată a materialului pe suprafața de acoperit.

Exemplul 4. Se amestecă sub agitare, la temperatura de 70°C, 0,1 g persulfat de amoniu, 2 g apă, 39,3 g izopropanol, 14,2 g tetraetoxisilan, 5,5 g metacriloxipropiltrimetoxisilan și 0,1 g acid perfluorooctanoic diluat în 39,3 g izopropanol (se adaugă toată cantitatea). După omogenizarea amestecului se adaugă sub agitare 0,2 g anhidridă maleică, 0,9 g tetraizopropilortotitanat și 5 g apă. Filmele hibride filmogene se obțin prin aplicarea imediată a materialului pe suprafața de acoperit.

Exemplu 5 se prepară la fel ca în cazul exemplului 3, dar se folosește etanol ca solvent auxiliar și 2,5 g soluție de clorură de aluminiu preparată în etanol ca agent de reticulare în locul agentului de silanizare.

COMPOZIȚII HIBRIDE FILMOGENE CU PROPRIETĂȚI ANTIREFLEXIE ȘI DE AUTOCURĂȚARE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

REVENDICĂRI

1. Compoziții hibride filmogene, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din : 40...90% formator de rețea, 40...90% modificador de rețea, 5...50% solvent auxiliar, 0,5...10% agent de complexare, 0,5...10% agent de reticulare, 0,1...10% agent de silanizare, 0,1...5% agent de oxidare, 0,5...30% substanța cu caracter acid.
2. Procedeu de obținere a compozițiilor hibride filmogene conform revendicării 1, care constă în obținerea compoziției prin prepararea într-o primă etapă a amestecului alcoxisilanic prin diluarea agentului de oxidare, formatorului de rețea și a modificadorului de rețea în solvent auxiliar și substanță cu caracter acid, urmată de dispersarea agentului de complexare pentru stabilizarea dispersiei, temporizarea reacțiilor prin adăugarea agentului de reticulare și adăugarea unui agent de silanizare, **caracterizat prin aceea că**, compoziția hibridă filmogenă este obținută prin prepararea într-o primă etapă a amestecului alcoxisilanic prin adăugarea unui agent de oxidare, la un raport masic agent de oxidare : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, a unui solvent auxiliar, la un raport masic solvent auxiliar : modificador de rețea 0,5...10 : 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 0,5...10 : 1, urmată într-o etapă ulterioară de dispersarea în acest amestec a agentului de complexare, la un raport masic agent de complexare : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, a agentului de reticulare, la un raport masic agent de reticulare : modificador de rețea 0,1...0,5 : 1, iar în final dispersia obținută se stabilizează prin adăugarea la aceasta a unui agent de silanizare, a unui solvent auxiliar și a unei substanțe cu caracter acid care aplicate imediat pe suprafața de lucru formează filmele hibride filmogene cu proprietăți antireflexie și de autocurățare.
3. Compoziții hibride filmogene, conform revendicării 1 **caracterizate prin aceea că** modificadorul de rețea poate fi ales dintre : alcoxisilani cu grupări alchil, aril, arilalchil, amino, epoxi, glicidoxi, metacrilat, acrilic, mercapto și perfluoro.
4. Compoziții hibride filmogene, conform revendicării 1 **caracterizate prin aceea că** agentul de reticulare poate fi ales dintre : tetraetilortotitanat, tetrabutilortotitanat, tetraizopropilortotitanat, tetraclorură de titan, n-butoxid de titan, hidroxid de aluminiu, izopropoxid de aluminiu, tri-sec-butoxid de aluminiu, clorură de aluminiu și sulfat de aluminiu.

5. Compoziții hibride filmogene, conform revendicării 1 **caracterizate prin aceea că** agentul de oxidare poate fi ales dintre : persulfat de amoniu, persulfatul de sodiu, persulfat de potasiu, bromat de potasiu și bromat de sodiu.