



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00756**

(22) Data de depozit: **23/11/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2024** BOPI nr. **5/2024**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL DE CHIMIE  
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN  
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,  
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:  
• **ȚUGUI CODRIN, STR.ION CREANGĂ,  
NR.30, AP.20, LOCALITATEA VALEA  
LUPULUI, IS, RO**

(54) **COMPOZITE SILICONICE TERMOCROME ȘI PROCEDUREL  
DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit siliconic termocrom care poate fi utilizat în electronică ca senzor flexibil sau ca traductor cu funcții multiple și la un procedeu de obținere a acestuia. Compozitul conform invenției este constituit din 10...30% procente în greutate de complex metalic cu tranziție de spin înglobat într-o matrice siliconică formată dintr-un amestec de  $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) și  $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metilpropilsiloxan) utilizat ca reticulant,  $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(vinil)poli(dimetilsiloxan) utilizat ca agent de plastifiere și 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă utilizat drept fotoinițiator, luate în rapoarte

masice de 5 : 1 : 1 : 0,25. Procedeu conform invenției constă în măcinarea complexului, urmată de mojararea acestuia împreună cu agentul de plastifiere și fotoinițiatorul, omogenizarea acestora împreună cu polisiloxanul  $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(trimetilsiloxi) poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) și reticulantul, iar în final are loc reticularea compozitului sub formă de filme subțiri prin expunere la lumină UV.

Revendicări: 2  
Figuri: 6



16

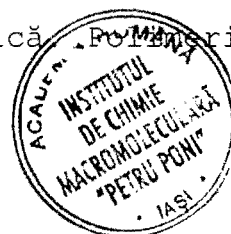
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2022 100756
Data depozit .....	23-11-2022

### Compozite siliconice termocrome și procedeul de obținere a acestora

Prezenta invenție se referă la compozite termocrome pe bază de polisiloxani și complecși metalici cu tranziție de spin care pot fi utilizate în electronică flexibilă ca senzori sau traductoare cu funcții multiple, și la un procedeu de obținere a acestora.

Materialele termocrome care își schimbă culoarea în mod reversibil la creșterea sau scăderea temperaturii se utilizează în aplicații diverse precum acoperiri (**WO 2018/026337 A1**), cerneluri (**US 2021/0130633 A1**), jucării (**US 2007/0259592 A1**) sau indicatori de temperatură cu diverse utilizări (**A1, GB 2554681A, US 2019/0298616 A1**). Compozitele termocrome se obțin în principal prin înglobarea materialului termocrom de tipul leucoderivaților sau cristalelor lichide în diverse matrici polimere precum rășini epoxidice (**US11061259B2**), poliamidice (**US 2020/0121419 A1**), poliuretanic (**US 2016/0076242 A1**) sau acrilice (**US 7749593 B2**). În general, aceste compozite termocrome sunt rigide, rezistente la factori mecanici, zgârieturi, impact sau abraziune și se utilizează pentru acoperiri.

Compozitele termocrome cu elasticitate ridicată se obțin, în general, prin înglobarea materialului termocrom într-o matrice elastomeră, de obicei siliconică, sau matricii siliconici

*V. Hrabov*

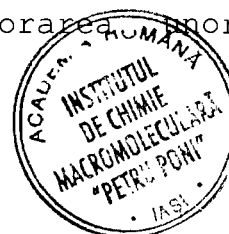
prelucrați sub formă de elastomeri prezintă proprietăți elastice ridicate într-un domeniu larg de temperaturi, variind de la -50 până la +180 °C sau mai mult, în funcție de structura chimică a polimerului sau sistemul de reticulare utilizat. Totodată, elastomerii siliconici sunt transparentți, ignifugi, hidrofobi și rezistenți la oxidare și iradiere UV.

Se cunosc compozite elastomere termocrome obținute prin încorporarea unor microcapsule cu amestecuri termocrome într-o matrice siliconică pe bază de polidimetilsiloxan  $\alpha, \omega$ -diol reticulat cu trietoxi propilsilan în prezență de dibutilstaniu dilaurat care prezintă o tranziție de culoare de la albastru închis la albastru deschis, într-un domeniu de temperaturi cuprins între 5 - 30 °C. Compozitele obținute prezintă stabilitate termică ridicată, alungiri la rupere de până la 200 % și module Young cuprinse între 0.8 și 1.3 MPa (**Mater Chem Phys 290, 2022, 126564**).

De asemenea, s-au preparat compozite elastomere termocrome prin dispersarea unor coloranți azoderivați într-o matrice siliconică. Filmele elastomere termocrome pe bază de polidimetilsiloxan  $\alpha, \omega$ -diol, reticulate cu tetraetil ortosilicat în prezență de dibutilstaniu dilaurat, prezintă o tranziție reversibilă de culoare de la verde măsliniu la galben, pe un domeniu de temperaturi cuprins între 50 - 80 °C (**Mater Chem Phys 240, 2020, 122297**).

Un alt exemplu de elastomer termocromic cu aderență ridicată se referă la înglobarea microcapsulelor termocrome într-un cauciuc siliconic, în procente masice cuprinse între 5 - 50 % față de matricea siliconică. Compozitul siliconic termocromic termoreticulabil poate fi turnat în forme diferite, deus direct pe țesături sau utilizat pentru înglobarea unor piese electronice (**JP H07242823 A**).

De asemenea, elastomeri termocromici pe bază de silicon comercial, Sylgard-186, și adaos de diferite microcapsule termocrome, s-au studiat pentru elaborarea unor ecrane



V. Anabog

termocrome flexibile care pot afișa concomitent mai multe culori în funcție de temperatura generată de circuitul electric atașat (**Nat Commun, 10, 2019, 4187**).

Principalele dezavantaje ale compozitelor termocrome menționate sunt acelea că, în unele cazuri agentul termocrom poate genera un număr limitat de cicluri de schimbare a culorii, iar supraîncălzirea acestora duce la pierderea treptată a intensității tranziției de culoare. De asemenea, expunerea îndelungată la lumină UV poate diminua efectul termocromic, ținând cont că elastomerii siliconici sunt transparenți în lumină UV. Procesele de reticulare utilizează catalizatori organometalici, care sunt de obicei toxici și rămân în material iar înglobarea materialului termocrom în matricea siliconică se realizează, în general, în prezență de solvenți organici care pot avea efecte nocive.

**Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție** constă în înlocuirea microcapsulelor termocrome de tipul leucoderivaților sau cristalelor lichide cu complecși metalici cu tranziție de spin, rezistenți la supraîncălzire și lumină UV, și utilizarea unei metode de preparare simple, fără adaos de catalizatori sau solvenți organici.

Spre deosebire de compozitele siliconice termocrome menționate, în prezenta invenție se utilizează drept material termocrom un complex metalic cu tranziție de spin și anume  $\text{Fe}[(\text{NH}_2\text{-}1,2,4\text{-triazol})_3]\text{Br}_2$ , denumit în continuare SCO, și o matrice siliconică reticulabilă UV formată dintr-un polisiloxan  $\alpha, \omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) (prescurtat VMS), agent de reticulare  $\alpha, \omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) (prescurtat SMS),  $\alpha, \omega$ -bis(vinil)poli(dimetilsiloxan) (prescurtat MMS) utilizat drept plastifiant și o cantitate redusă de fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (prescurtat DMPA). Prepararea compozitelor siliconice termocrome nu se limitează doar la utilizarea



*L. Harabag*

sistemului de reticulare prezentat sau la polisiloxanii și complexul menționați. În general, pot fi utilizați organosiloxani cu diferite funcționalități și mase moleculare și totodată, orice complex metalic care prezintă tranziție de spin.

Materialele cu tranziție de spin pot să comute reversibil între două configurații electronice, din starea de spin jos careia îi corespunde culoarea violet, la starea de spin înalt careia îi corespunde culoarea albă, la aplicarea unor stimuli externi precum temperatura, presiunea, lumina, pH-ul, câmpul electric sau magnetic. Prin urmare, modificarea culorii materialului SCO poate fi declanșată nu doar de modificarea temperaturii, ci și de alți factori. Materialul SCO utilizat în această invenție prezintă o tranziție reversibilă de culoare de la violet închis la alb, într-un domeniu de temperaturi cuprins între 30 - 60 °C.

Pentru prepararea compozitelor siliconice termocrome conform invenției s-a folosit complexul metalic  $\text{Fe}[(\text{NH}_2\text{-}1,2,4\text{-triazol})_3]\text{Br}_2$  în concentrații masice cuprinse între 10 - 30 % și o matrice siliconică reticulabilă prin iradiere UV constituită din VSM cu masa moleculară numerică de 55.000 Da și un conținut mediu de 65 de unități vinil, SMS cu masa moleculară de 7000 Da și un conținut mediu de 3 unități tiopropil, MMS cu masa moleculară numerică de 22.000 Da și DMPA, în rapoarte masice VSM:SMS:MMS:DMPA de 5:1:1:0.25.

Procedeele de obținere a compozitelor elastomere termocrome conform invenției, constă în trei etape: prelucrarea materialului SCO sub formă de particule cu dimensiuni reduse prin măcinare într-o moară cu bile, mojararea materialului SCO împreună cu fotoinițiatorul și plastifiantul urmată de omogenizarea acestora cu amestecul de polisiloxan și reticulant utilizând un mixer planetar, și reticularea compozitului format prin iradiere UV cu lungimea de undă de 365 nm și o intensitate de 1.2 W/cm<sup>2</sup>.



*M. Karabaz*

12

Compozitele siliconice termocrome și procesul de obținere al acestora prezintă următoarele avantaje:

- Reticularea matricei siliconice are loc rapid, fără catalizatori organometalici care pot rămâne în material.
- Compozitele siliconice reticulate prezintă palier elastic larg și rezistență la compresiune și forfecare ridicate.
- Proprietățile mecanice ale compozitelor pot fi ajustate în funcție de cerințe.
- Ajustarea corectă a cantității de complex nu afectează considerabil proprietățile elastice ale compozitelor.
- Compozitele pot fi utilizate pe un domeniu larg de umiditate, chiar și imersate în apă sau solvenți polari, fără să fie afectată tranziția de culoare.
- Utilizarea complexului metalic cu tranziție de spin permite extinderea domeniului de utilizare al compozitelor termocrome.
- Înglobarea complexului metalic în matricea siliconică nu necesită procese suplimentare de compatibilizare.
- Procesul de preparare al materialelor compozite este simplu și nu implică utilizarea solvenților.

În continuare se dau trei exemple de realizare a invenției cu referire la Figurile 1,2,3,4,5 și 6.

**Exemplul 1.** Prepararea compozitului siliconic termocromic se realizează în trei etape. În prima etapă se introduc 0.26 g de complex metalic  $\text{Fe}[(\text{NH}_2\text{-}1,2,4\text{-triazol})_3]\text{Br}_2$  sub formă de pulbere într-o moară cu bile Retsch Cryomil și se macină timp de 10 minute la temperatura camerei utilizând 3 bile cu diametrul de 5 mm. În a doua etapă, pulberea micrometrică obținută se mojarează împreună cu 0.1 g fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă și 0.4 g  $\alpha,\omega$ -bis(vinil)poli(dimetilsiloxan) până se obține o pastă omogenă. Compoziția realizată se adaugă peste 0.4 g  $\alpha,\omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) și 2 g  $\alpha,\omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilsiloxan) și se



*U. Iarabă*

omogenizează la 3500 rotații/ minut timp de 10 minute, în reprize de câte 2 minute cu pauze de 5 minute, utilizând un mixer planetar Speed Mixer DAC 150. În cea de-a treia etapă, compoziția obținută se prelucrează sub formă de filme subțiri, cu o grosime maximă de 200  $\mu\text{m}$ , prin presarea compoziției între două plăci rigide și transparente în UV până se obține grosimea dorită, apoi se expune la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și intensitate de 1.2 W/cm<sup>2</sup> timp de 30 minute. Alungirea la rupere a filmului compozit determinată din testele de tracțiune mecanică este de 140 %.

**Exemplul 2.** Prepararea compozitului siliconic termocromic se realizează în trei etape. În prima etapă se introduc 0.52 g de complex metalic  $[\text{Fe}[(\text{NH}_2\text{-}1,2,4\text{-triazol})_3]\text{Br}_2$  sub formă de pulbere într-o moară cu bile Retsch Cryomil și se macină timp de 10 minute la temperatura camerei utilizând 3 bile cu diametrul de 5 mm. În a doua etapă, pulberea micrometrică obținută se mojarază împreună cu 0.1 g fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă și 0.4 g  $\alpha,\omega$ -bis(vinil)poli(dimetilsiloxan) până se obține o pastă omogenă. Compoziția realizată se adaugă peste 0.4 g  $\alpha,\omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) și 2 g  $\alpha,\omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) și se omogenizează la 3500 rotații/ minut timp de 10 minute, în reprize de câte 2 minute cu pauze de 5 minute, utilizând un mixer planetar Speed Mixer DAC 150. În cea de-a treia etapă, compoziția obținută se prelucrează sub formă de filme subțiri, cu o grosime maximă de 200  $\mu\text{m}$ , prin presarea compoziției între două plăci rigide și transparente în UV până se obține grosimea dorită, apoi se expune la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și intensitatea de 1.2 W/cm<sup>2</sup> timp de 30 minute. Alungirea la rupere a filmului compozit determinată din testele de tracțiune mecanică este de 120 %.



*N. Karabag*

**Exemplul 3.** Prepararea compozitului siliconic termocromic se realizează în trei etape. În prima etapă se introduc 0.78 g de complex metalic  $\text{Fe}[(\text{NH}_2\text{-}1,2,4\text{-triazol})_3]\text{Br}_2$  sub formă de pulbere într-o moară cu bile Retsch Cryomil și se macină timp de 10 minute la temperatura camerei utilizând 3 bile cu diametrul de 5 mm. În a doua etapă, pulberea micrometrică obținută se mojarază împreună cu 0.1 g fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă și 0.4 g  $\alpha,\omega$ -bis(vinil)poli(dimetilsiloxan) până se obține o pastă omogenă. Compoziția realizată se adaugă peste 0.4 g  $\alpha,\omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) și 2 g  $\alpha,\omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) și se omogenizează la 3500 rotații/ minut timp de 10 minute, în reprize de câte 2 minute cu pauze de 5 minute, utilizând un mixer planetar Speed Mixer DAC 150. În cea de-a treia etapă, compoziția obținută se prelucrează sub formă de filme subțiri, cu o grosime maximă de 200  $\mu\text{m}$ , prin presarea compoziției între două plăci rigide și transparente în UV până se obține grosimea dorită, apoi se expune la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și intensitate de 1.2  $\text{W}/\text{cm}^2$  timp de 30 minute. Alungirea la rupere a filmului compozit determinată din testele de tracțiune mecanică este de 105 %.



*M. H. H. H.*

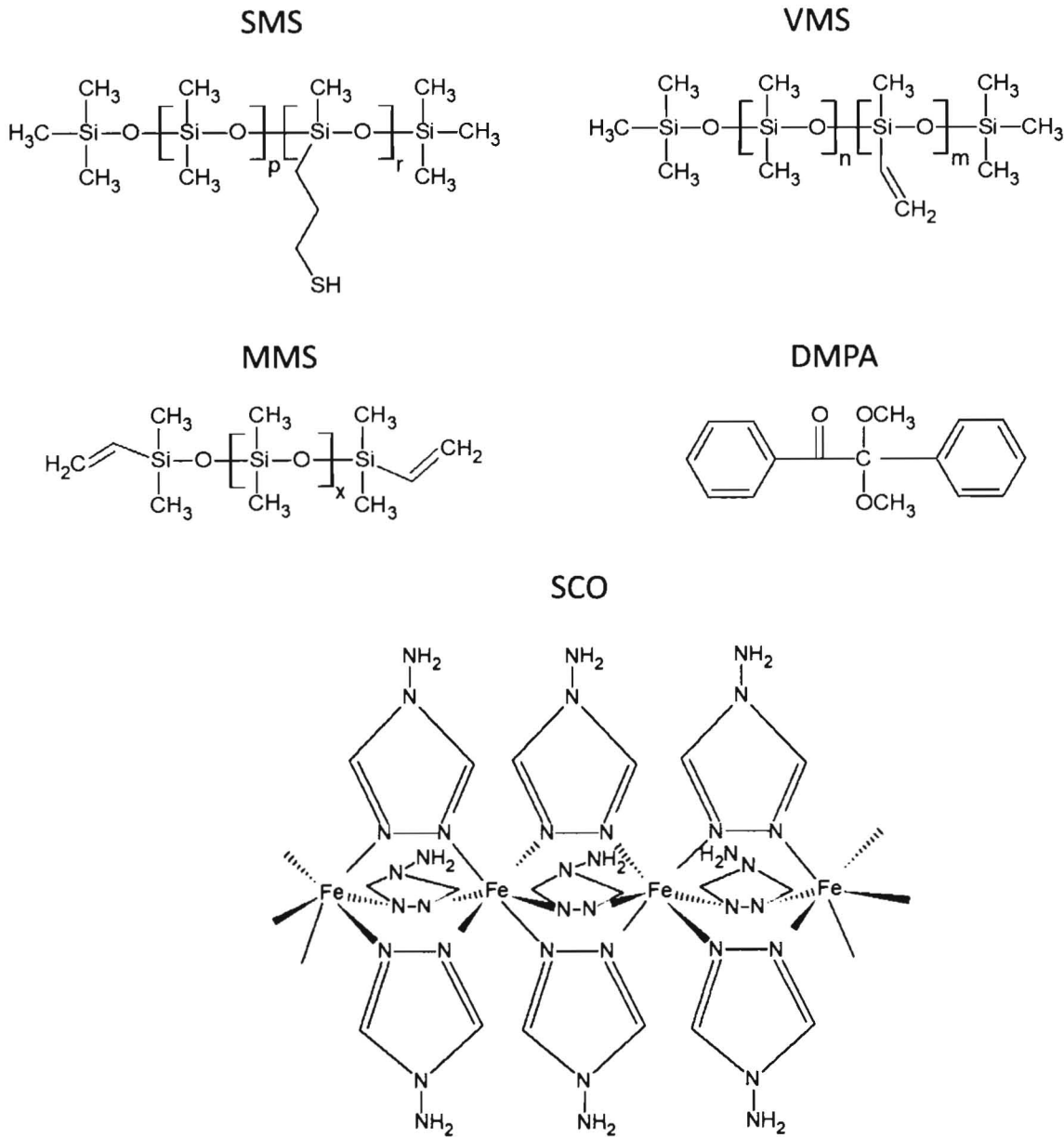


### Revendicări

- 1) Compozite siliconice termocrome, **caracterizate prin aceea că**, sunt constituite din 10 - 30 % în greutate complex metalic cu tranziție de spin înglobat într-o matrice siliconică reticulabilă prin iradiere UV formată dintr-un amestec de  $\alpha, \omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) cu masa moleculară numerică de 55.000 Da și un conținut mediu de 65 de unități vinil,  $\alpha, \omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) cu masa moleculară de 7000 Da și un conținut mediu de 3 unități tiopropil,  $\alpha, \omega$ -bis(vinil)poli(dimetilsiloxan) cu masa moleculară numerică de 22.000 Da și fotoinitiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă, luate în rapoarte masice de 5:1:1:0.25.
- 2) Procedul de obținere a compozitelor elastomere termocrome, definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, într-o prima etapă se macină 0.26...0.72 g complex metalic într-o moară cu bile până se obține o pulbere micrometrică, apoi pulberea obținută se mojarază împreună cu 0.1 g 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă și 0.4 g  $\alpha, \omega$ -bis(vinil)poli(dimetilsiloxan) după care, pasta omogenă obținută se adaugă peste 0.4 g  $\alpha, \omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) și 2 g  $\alpha, \omega$ -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan), și se omogenizează împreună la 3500 rotații / minut timp de 10 minute în reprize de câte 2 minute cu pauze de 5 minute, utilizând un mixer planetar și, la final, compoziția obținută se prelucrează sub formă de filme subțiri cu o grosime de maxim 200  $\mu\text{m}$  prin presarea compoziției între două plăci rigide și transparente în UV până se obține grosimea dorită, apoi se

expune la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și intensitate de 1.2 W/cm<sup>2</sup> timp de 30 minute, obținându-se filme compozite termocrome cu alungiri la rupere cuprinse între 105 și 140 % care prezintă o tranziție reversibilă de culoare de la violet închis la alb într-un un domeniu de temperaturi cuprinse între 30 - 60 °C.

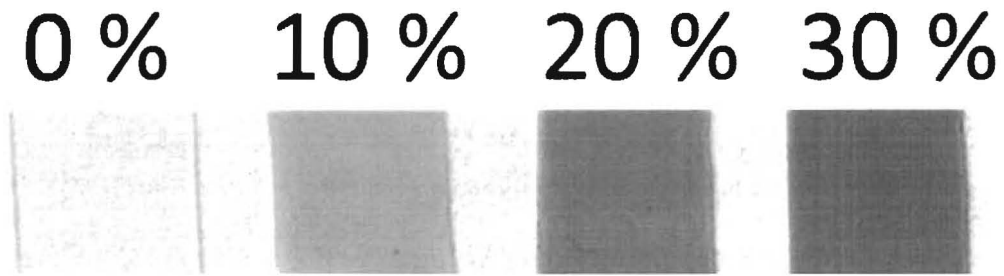
7



**Figura 1.** Structurile polimerilor, fotoinițiatorului și a complexului metalic utilizați pentru obținerea compozitelor siliconice termocrome.



*Al. Karaba*



**Figura 2.** Mostre de filme siliconice termocrome cu conținut diferit de complex metalic obținute conform invenției (0% se referă la matricea siliconică simplă, fără complex).

A large, stylized handwritten signature in black ink, located in the upper right quadrant of the page.



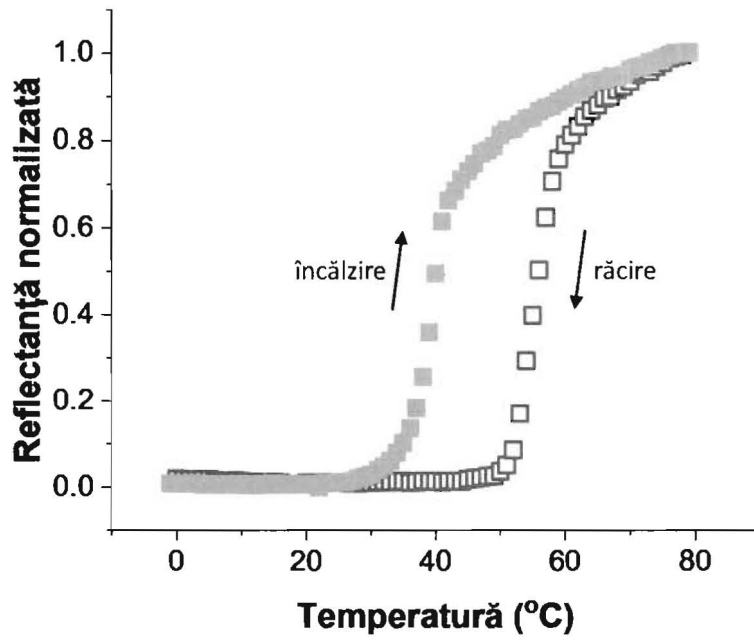
A smaller handwritten signature in black ink, located below the circular stamp.



**Figura 3.** Imagine în secțiune a filmului compozit cu 30 % complex metalic, înregistrată cu un microscop electronic de scanare.



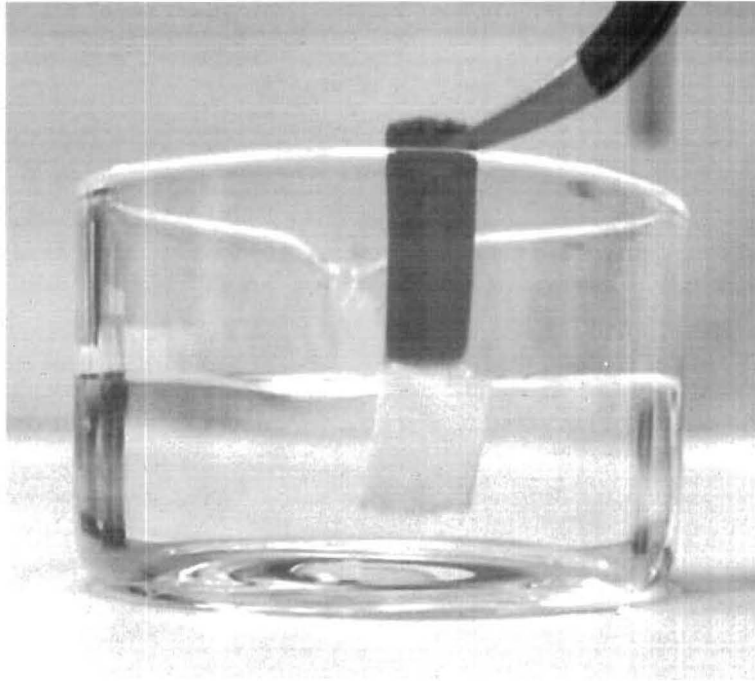
*N. Herabag*



**Figura 4.** Variația reflectanței în funcție de temperatură pentru filmul compozit cu 30 % complex metalic.



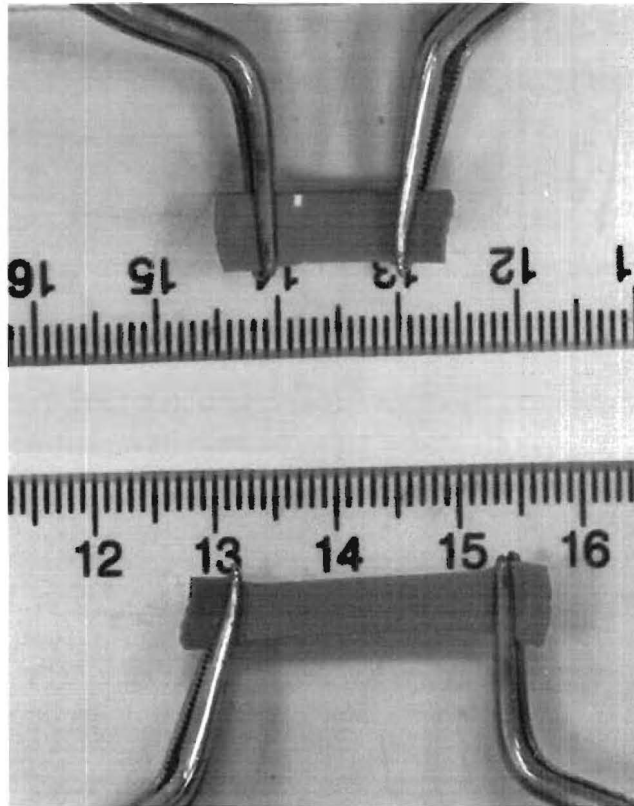
*M. Harabag*



**Figura 5.** Imagine care prezintă schimbarea de culoare a filmului compozit cu 30 % complex metalic atunci când este imersat în apă încălzită la 60 °C.



*N. Harabă*



**Figura 6.** Mostră de film compozit cu 30 % complex metalic.



*N. Karabag*