



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00807

(22) Data de depozit: 06/12/2023

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
BD. REGINA ELISABETA NR. 4-12,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• ALEXE COSMIN-ANDREI,
STR. DEZROBIRII NR. 18-38, BL. 33, SC. 4,
AP. 148, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• CÎRCU VIOREL, INTRAREA BĂRSEI,
NR. 6, BL. G7, SC. 2, AP. 55, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GAIDAU CARMEN-CORNELIA,
STR. AL. PAPIU ILARIAN NR. 6, BL. 42,
SC. 2, AP. 53, ET. 6, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ILIȘ MONICA VICTORIA,
STR. LUJERULUI, NR. 2, BL. 22C, SC. B,
AP. 82, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **DISPERSIE DE CRISTALE LICHIDE PENTRU REALIZAREA
DE SUPRAFEȚE TERMOCROME ȘI PROCEDEU
DE REALIZARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei dispersii pe bază de cristale lichide care se poate aplica prin raclare pe suprafețe de piele naturală, piele sintetică, carton, hârtie sau pâslă de culoare închisă, conferind tranziții de culoare sub influența temperaturii și la un procedeu de aplicare a dispersiei. Procedeu de obținere conform invenției constă în amestecarea a 0,35 g cristale lichide colectorice preparate din 60% w/w pelargonat de colesteril, care se amestecă cu 0,05 g fotopolimer NOA65 dizolvat în 4 ml diclorometan, obținându-se un amestec omogen care se încarcă într-o seringă și se dozează 20 ml PVA 3% sau 0,05 g CLC sau 0,75 g CLC, sub agitare magnetică la 400 rot/min., sub iradiere UV, la o lungime de undă de 365 nm, timp de 20 min., apoi se adaugă 20 ml de PVA 3% sau 0,05 g CLC sau 0,75 g CLC și se mărește viteza de agitare magnetică la 1000 rot/min., sub iradiere UV, obținându-se o dispersie omogenă,

termocromă, care după 20 min. se poate aplica pe diverse suprafețe. Procedeu de aplicare conform invenției constă în depunerea prin raclare a dispersiei obținute, cu o concentrație cuprinsă între 0,75...1,25 g/m², sub forma unui strat de acoperire polimeric pe suprafața de piele naturală, piele sintetică, carton, hârtie sau pâslă de culoare închisă, după care se usucă cu aer de convecție, la o temperatură de 60°C, până la eliminarea completă a apei din compoziție, când se formează un strat lucios, care poate fi acoperit cu pelicule de protecție pe bază de nitroceluloză, poliuretani sau alte acoperiri specifice fiecărui tip de suport, suprafețele termocromice astfel obținute având variații cromatice în intervalul de temperatură cuprins între 20...40°C.

Revendicări: 4
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).



12

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2023 0804
Data depozit	06-12-2023

DISPERSIE DE CRISTALE LICHIDE PENTRU REALIZAREA DE SUPRAFETE TERMOCROME ȘI PROCEDEU DE REALIZARE

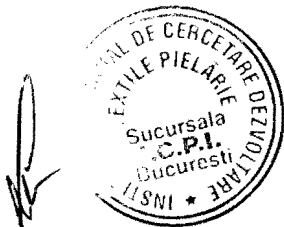
Invenția se refera la realizarea unei dispersii de cristale lichide cu proprietăți termocrome pentru acoperirea suprafeței pieilor naturale, sintetice, cartonului, sau altor tipuri de suprafețe, în vederea realizării de tranziții de culoare sub influența temperaturii. Dispersia cristalelor lichide se realizează într-un material cu proprietăți filmogene care asigura atât conservarea proprietăților termocrome ale cristalelor lichide, cât și adezivitatea pe diverse suprafețe cum sunt pielea naturală, înlocuitorii de piele sau cartonul. Suprafețele obținute prin acoperirea cu cristalele lichide dispersate sunt uniforme și prezintă proprietăți termocrome, stabile în timp.

Se cunoaște utilizarea cristalelor lichide în aplicații de precizie, datorită proprietăților lor rapide de schimbare a culorii, odată cu modificarea temperaturii. Astfel de materiale sunt derivații de colesteril. Diverse amestecuri de cristale lichide, în funcție de proporția lor, pot asigura tranziția culorii în intervale de temperatura bine definite, de ex. apropiate de temperatura corporală de 37–40 °C. Cristalele lichide se adaugă în cerneluri, coloranți, polimeri, de cele mai multe ori, în forma încapsulată, ca suspensii.

Cristalele lichide ca atare sunt dificil de folosit în acoperirea diverselor suprafețe, datorită sensibilității lor la temperatura, radiație UV, diverși agenți chimici, care influențează negativ funcționalitatea și reactivitatea lor.

Se cunosc eforturile de a integra materiale auto-responsive în produse de larg consum, cum sunt îmbrăcămintea sau încălțăminte, care permit realizarea unor proprietăți inteligente, sofisticate, estetice (schimbarea culorii în funcție de temperatura exterioară sau temperatura corpului) sau de avertizare (schimbarea culorii în funcție de concentrația de poluanți).

Articolele textile cu proprietăți termocrome se realizează în prezent cu ajutorul coloranților și pigmentilor termocromici, în timp ce aplicațiile pe suprafața pieilor naturale este aproape necunoscută în literatura de brevete.



În brevetul FR 2461008 A1 se prezintă o metodă de aplicare a cristalelor lichide colectorice încapsulate pe suprafața pielii naturale pregătită în prealabil prin impermeabilizare cu o emulsie poliuretanică alifatică (izocianat în soluție de acetat de etil) și care are și proprietăți de a îmbunătăți adezivitatea stratului cu conținut de cristale lichide colectorice. Amestecul de cristalele lichide încapsulate (ELC14 și ELC 18) care se integrează în proporție de 40% în emulsia poliuretanică, dozată în proporție de 30% în compoziția care mai conține 1% agent de îngroșare și 29% apă, reprezintă stratul intermediar care se aplică prin pulverizare. Straturile finale de acoperire sunt straturi de fixare succesive pe baza de poliuretani și nitroceluloză care conferă strălucire finală suprafeței pielii.

În alt brevet, US 4510188 A, se descrie o formulare pe baza a trei tipuri de cristale lichide colectorice microîncapsulate, care se aplică prin spreiere sau prin imprimare serigrafică pe un suport textil sau de piele, ca atare sau în amestec cu o rășină polimerică (vinilică, acrilică, metacrilică sau amidică), în care clorura de colesteril trebuie să aibă concentrația de minim 15%. Opțional se acoperă stratul colectoric cu un strat transparent polimeric.

Patentul EP3617331 prezintă un sortiment de piele cu proprietăți termocrome realizat prin depunerea unui strat cu proprietăți cromatice reactive în intervalul 30-80°C deasupra stratului de bază al finisajului și peste un strat de colorare. Pielea realizată este destinată tapițeriei auto cu funcții de avertizare prin modificarea culorii, în cazul ridicării temperaturii la valori periculoase.

Realizarea șpalturilor de piele naturală acoperite cu o folie termocromă realizată prin amestecarea microcapsulelor termocromice (Chameleon-T, polychromium) cu o rășină poliuretanică care se depune pe o hârtie, care la rândul ei este acoperită cu un adeziv poliuretanic, cu rol de fixare pe suprafața șpaltului, este descrisă în patentul coreean KR101307474B1.

Literatura prezintă de asemenea, efecte termocrome în cazul înlocuitorilor de piele realizați cu ajutorul coloranților termocromici încapsulați și cu proprietăți de tranziție a culorii la 34°C (negru-galben) sau la 28°C (gri-portocaliu) [L Mogas-Soldevila et al, 2021].

Aplicarea cristalelor lichide colectorice sub formă de pigmenti neîncapsulați



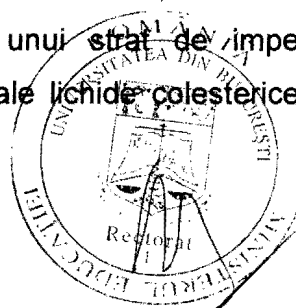
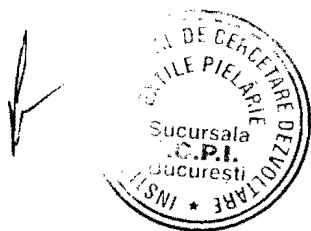
În cerneluri termocromice a fost revendicată în brevetul WO 2021/046004A1. În cadrul acestui brevet se prezintă utilizarea de compoziții cu conținut de 1-30% și chiar mai mult, materiale colectorice neîncapsulate, 1-55% rășina, 1-80% solvent organic și mai puțin de 10% apă. În funcție de compoziția amestecurilor, lărgimea intervalului de temperatură în care are loc tranziția de culoare variază de la 1°C la 25°C. Printarea cu compoziția termocromică se face pe cele mai diverse suporturi: celuloza, pânza, textile, piele, ceramica, sticla, piatra, plastic etc și necesită o acoperire suplimentară cu un strat de protecție compatibil.

Aplicarea pe suprafața pieilor a pigmentilor termocromici microîncapsulați (TMC Hallcrest) care generează o culoare unitară (roșu sau portocaliu) este descrisă în literatura științifică [Aybeniz S et al, 2016]. Aplicarea unei concentrații de 70% de pigmenti termocromici din compoziția de pigmenti clasici, din stratul de baza, asigură cele mai bune efecte de tranziție de culoare, sub 15°C și respectiv, peste 31°C. Stabilitatea culorii finisajului în condiții simulate de temperatură și umiditate, în cazul adăugării unor agenți de protecție UV (benzotiazol și benzofenona) și agenți de reticulare a stratului de fixare, relevă potențialul de utilizare comercială a acestor pigmenti termocromici pentru realizarea de efecte estetice inteligente, termo-responsive, cu stabilitate acceptabilă [Adiguzel Zengin A.C et al, 2017].

Spre deosebire de progresul înregistrat în brevetele și literatura menționate mai sus, soluția propusă de prezentul brevet are în vedere realizarea unei dispersii de cristale lichide într-o matrice polimerică cu proprietăți adezive pentru suportul pe care urmează să fie aplicat prin raclare și care păstrează proprietățile termocrome, chiar și după acoperirea cu un strat de fixare transparent de tip nitrocelulozic.

Principalele avantaje ale soluției propuse de brevet sunt:

- nu este necesară încapsularea cristalelor lichide colectorice, așa cum se prezintă în cele mai multe produse comerciale și brevete, ceea ce asigură o creștere a eficienței economice a aplicării acestora;
- nu este necesară utilizarea unui strat de impermeabilizare pentru creșterea adezivității stratului cu cristale lichide colectorice, ceea ce simplifică



aplicarea acestora și contribuie la reducerea costurilor;

-utilizează cantități foarte mici de polimeri filmogeni cu rol de disperanți pentru cristalele lichide colesterice: 0,125% NOA65 (Norland Optical Adhesive 65, fotopolimer optic adeziv) și 1,2% PVA (alcool polivinilic);

-consumul de cristale lichide colesterice raportat la suprafața pielii este de 0,75-1,25 g/m², extrem de mic comparativ cu concentrațiile raportate în literatura și cu concentrația în substanța uscată a materialelor uzuale utilizate în finisarea pielii;

-proprietățile termocrome sunt stabile în timp, cristalele lichide colesterice nu exudează și nu se separă (Fig. 1a-CLC aplicate ca atare, nestabile; Fig.1b-dispersie de CLC stabilă pe suprafața de carton și Fig.1c-f-pe suprafața de piele);

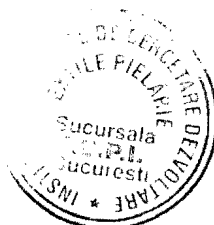
-se aplică simplu și asigură efecte coloristice variabile în funcție de temperatura de contact, cu variații în intervalul 20⁰C-40⁰C, ceea ce asigură efecte estetice unice (Fig.1 b-f), durabile în timp, cu potențial de a fi comercializate pentru nișe de piață și pentru articole exclusiviste.

-aplicarea dispersiilor de cristale lichide nu necesită dotări sofisticate și poate fi valorificată în industrii creative pentru diverse tipuri de suporturi.

-permite realizarea de produse cu valoare adăugată mare.

În continuare sunt descrise 3 exemple de preparare a dispersiilor de cristale lichide cu compozițiile prezentate în Tabelul 1 și un exemplu de acoperire a suprafeței pielii naturale cu dispersie pe baza de cristale lichide și de realizare a unei suprafețe termocromice, fără a exclude aplicarea și pe alte tipuri de suprafețe, carton (Fig.1b), hârtie, pâslă, pânză etc.

EXEMPLUL 1: Se prepară un amestec de cristale lichide colesterice (CLC) prin amestecarea a 0,3 g (30% din CLC) de carbonat de oleil colesteril cu 0,6 g (60% din CLC) de pelargonat de colesteril și 0,1 g (10% din CLC) de clorură de colesteril, obținându-se 1 g de CLC (Fig 2) cu un interval de răspuns termocromic între 37-40⁰ Celsius. O cantitate de 0,35 g de CLC se amestecă cu 0,05 g NOA 65 solubilizat în 4 ml de diclorometan până se obține un amestec omogen care se introduce într-o seringă și se adaugă peste 20 mL de soluție de



PVA 3%, sub agitare magnetica cu 500 RPM. Amestecul obținut se iradiază cu lumina UV cu lungimea de undă de 365 nm, timp de 20 de minute (Fig.3), apoi se adaugă 20 ml de PVA 3% și se mărește viteza de agitare magnetica la 1000 RPM sub lumina UV. Se obține o dispersie omogena, care după 20 de minute se poate aplica pe o suprafata care va deveni termocromă.

EXEMPLUL 2: O cantitate de 0,50 g de CLC cu un interval de răspuns termocromic între 37-40 grade Celsius, preparata ca la exemplul 1, se amesteca cu 0,05 g de NOA 65 solubilizat în 4 ml de diclorometan, când se obține un amestec omogen, care se introduce într-o seringă și se adaugă peste 20 mL de soluție de PVA 3%, sub agitare magnetica cu 500 RPM, sub o lampă UV la o lungime de undă de 365 nm, timp de 20 de minute, după care se adaugă 20 ml de PVA 3% sub agitare magnetica la 1000 RPM și sub lumina UV (Fig.3), timp de 20 minute, când se obține o dispersie omogena de CLC, care după 20 de minute se poate aplica pe o suprafața care va deveni termocromă.

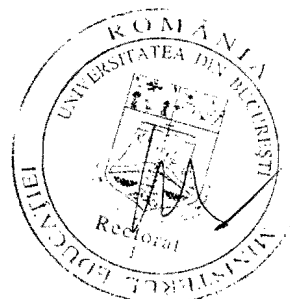
EXEMPLUL 3: O cantitate de 0,75 g de CLC cu un interval de tranziție între 37-40 grade Celsius, preparata ca la exemplul 1, se combina cu 0,05 g de NOA 65 solubilizat în 4 ml de diclorometan, când se obține un amestec omogen care se introduce într-o seringă și se adaugă peste 20 mL de soluție de PVA 3% sub agitare magnetic la RPM și sub o lampă UV la o lungime de undă de 365 nm, timp de 20 de minute, când se adaugă 20 ml de PVA 3% și viteza de agitare magnetic mărită la 1000 RPM, sub lampă UV (Fig.3), când se obține o dispersie omogena de CLC, care după 20 de minute poate fi aplicata pe o suprafața care va deveni termocromă.

EXEMPLUL 4: O suprafața de piele bovină vopsita de fond neagra de circa 0,5 dm² se acoperă prin raclare cu 3-5 mL dispersie de CLC (echivalent cu 0,75 g/m²-1,25 g/m²) în matrice polimerică, preparata conform descrierilor de la exemplele 1-3, apoi se așază într-un uscător cu aer de convecție la 60°C, timp de 60 minute în vederea eliminării apei și polimerizării finale a stratului de



acoperire, când se formează o pelicula lucioasa (Figurile 1c,d,e,f), termocromă, cu variații de culoare în intervalul de temperatura de 37-40⁰C, care se poate acoperi cu 2 straturi succesive de lac de fixare nitrocelulozic, prin pulverizare, cu uscări intermediare și finala libere, în mod convențional. In funcție de tipul de compoziție de cristale lichide colesterice tranziția de culoare se poate realiza în intervale diferite de temperatura (20-40⁰C). Aplicarea dispersiei prezentate la exemplele 1-3, cu compoziții variabile de cristale lichide colesterice se poate aplica în mod similar și pe alte suporturi flexibile cum sunt pielea sintetică, pâslă, cartonul (Fig.1b), hârtia de culoare închisa și care opțional se pot acoperi cu straturi transparente de protecție, specifice fiecărui suport.

K



Bibliografie

[1] FR 2461008 A1, Cuir a couleur variable en fonction de la temperature et procede de traitement pour obtenir un tel cuir, 1981.

[2] US 4510188 A Textile Material of Dark Fabric, Leather or Hide with Layer of Microencapsulated Liquid Crystals, 1985.

[3] EP3617331 – Leather with Alteration of Surface Colour Depending on Temperature and Method for Producing the Same, 2023.

[4] KR101307474B1- Method for manufacture of color-change laminated split leather using thermochromic microcapsule and color-change laminated split leather using the same, 2012

[5] L. Mogas-Soldevila, G. Matzeu, M. Lo Presti, F.G. Omenetto, Additively manufactured leather-like silk protein materials, *Materials & Design*, 203, 2021, 109631, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109631>

[6] WO 2021/046004A1 Thermochromic Liquid Crystals Inks and Coatings, 2020

[7] Salom Aybeniz, Arife Candas Adiguzel Zengin, Behzat Oral Bitlisli, Temperature Sensitive Color Changing Leather with Thermochromic Pigments, *JSCTC*, 100. 314-320, 2016.

[8] Arife Candaş Adiguzel Zengin, Eylül Kucukakin, Behzat Oral Bitlisli (2017): Ageing Behavior of Temperature Sensitive Leathers, *Tekstil ve Mühendis*, 24: 107, 195-202, 2017.



REVENDICARI

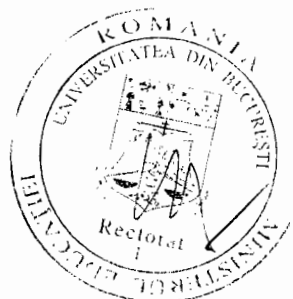
1. Dispersie pe baza de cristale lichide colesterice, **caracterizata prin aceea ca**, se poate aplica prin raclare pe suprafete de piele naturală, piele sintetică, carton, hârtie sau pâslă de culoare închisă, conferă proprietăți termocromice în intervalul 37-40⁰ Celsius și se obține prin amestecarea 0,35 g de cristale lichide colesterice preparate din 60% w/w pelargonat de colesteril, 30% w/w carbonat de oleil colesteril și 10% w/w clorură de colesteril, care se amesteca cu 0,05 g fotopolimer NOA65 dizolvat în 4 mL diclorometan, când se obține un amestec omogen, care se încarcă într-o seringă și se dozează peste 20 mL PVA 3%, sub agitare magnetica, la 400 RPM, sub iradiere UV, la o lungime de undă de 365 nm, timp de 20 de minute, apoi se adaugă 20 ml de PVA 3% și se mărește viteza de agitare magnetica la 1000 RPM, sub iradiere UV, când se obține o dispersie omogena, termocromă, care după 20 de minute, se poate aplica pe diverse suprafete.
2. Dispersie pe baza de cristale lichide colesterice, **caracterizata prin aceea ca**, se poate aplica prin raclare pe suprafete de piele naturală, piele sintetică, carton, hârtie sau pâslă de culoare închisă, conferă proprietăți termocromice în intervalul 37-40⁰ Celsius și se obține conform Revendicării 1, cu deosebirea ca se utilizează 0,50 g de CLC pentru obținerea dispersiei omogene termocromă, care după 20 de minute de la preparare se poate aplica pe diverse suprafete.
3. Dispersie pe baza de cristale lichide colesterice, **caracterizata prin aceea ca**, se poate aplica prin raclare pe suprafete de piele naturală, piele sintetică, carton, hârtie sau pâslă de culoare închisă, conferă proprietăți termocromice în intervalul 37-40⁰ Celsius și se obține conform Revendicării 1, cu deosebirea ca se utilizează 0,75 g de CLC pentru obținerea dispersiei omogene termocromă, care după 20 de

B



minute de la preparare se poate aplica pe diverse suprafețe.

4. Suprafețe termocromice în intervalul de 20-40⁰ Celsius de piele naturală, carton, hârtie, piele sintetică sau pâslă de culoare închisă, **caracterizate prin aceea ca**, pentru realizarea lor, cristalele lichide colesterice preparate conform descrierilor de la Revendicările 1-3 sau cu alta compoziție de componente colesterice, se depun sub forma unui strat de acoperire polimeric, prin raclare, în concentrație de 0,75 g/m²-1,25 g/m², care se usucă apoi cu aer de convecție la 60⁰C, pana la eliminarea completa a apei, când se formează un strat lucios, care poate fi acoperit cu pelicule de protecție pe baza de nitroceluloza, poliuretani sau alte acoperiri specifice fiecărui tip de suport.



Tabel 1. Formule de dispersii de CLC, conform exemplelor 1-3

Proba	Volum probă (mL)	PVA (g)	NOA 65 (g)	CLC (g)	CLC (%)
2v0	40	1,2	0,05	0,35	21,87
3v0	40	1,2	0,05	0,50	28,5
4v0	40	1,2	0,05	0,75	37,5

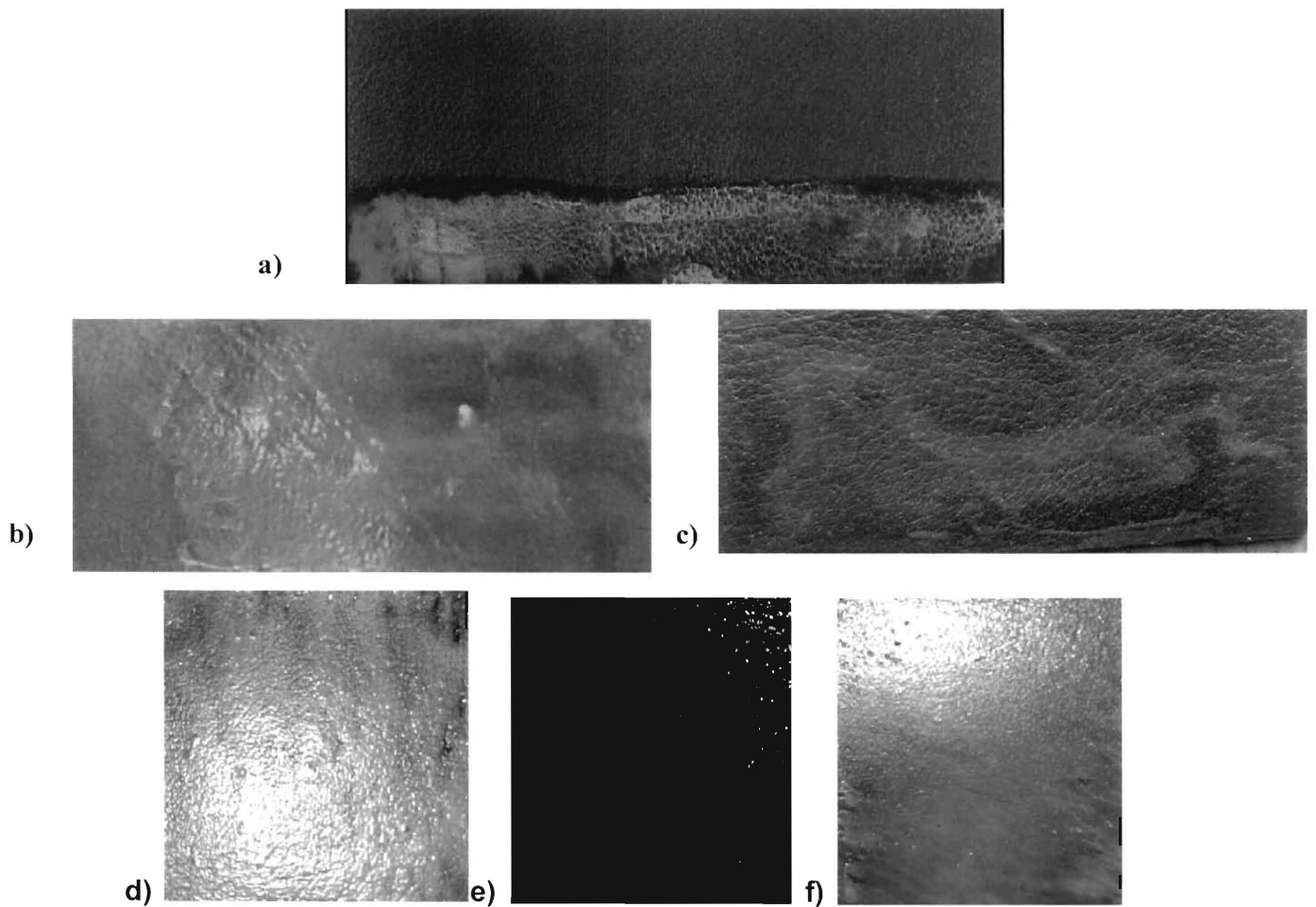
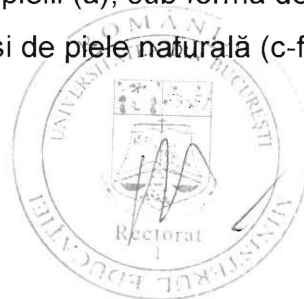


Fig. 1. Aplicarea CLC, ca atare pe suprafata pielii (a); sub forma de dispersie de CLC pe suprafata de carton (b) și de piele naturală (c-f)



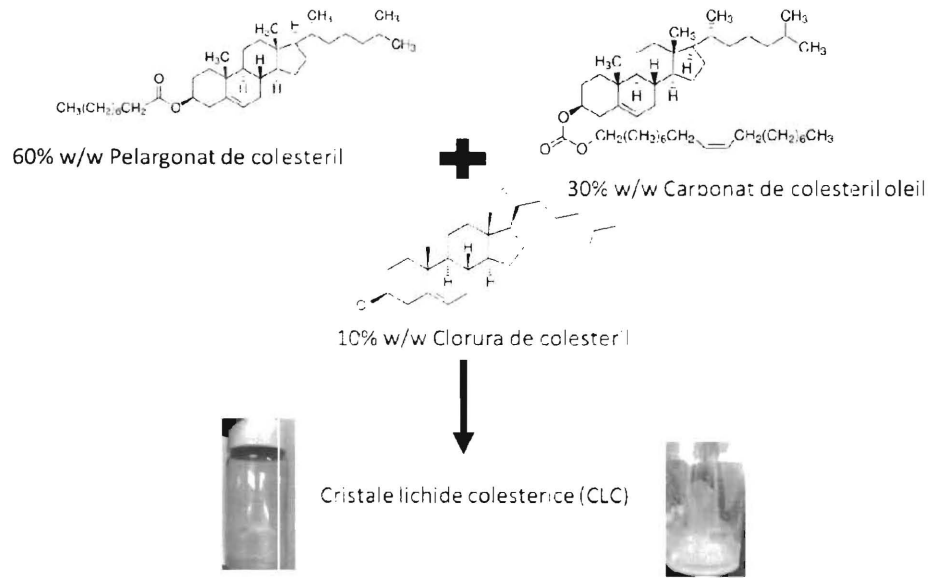


Fig.2. Prepararea amestecurilor de cristale lichide colestेरice (CLC)

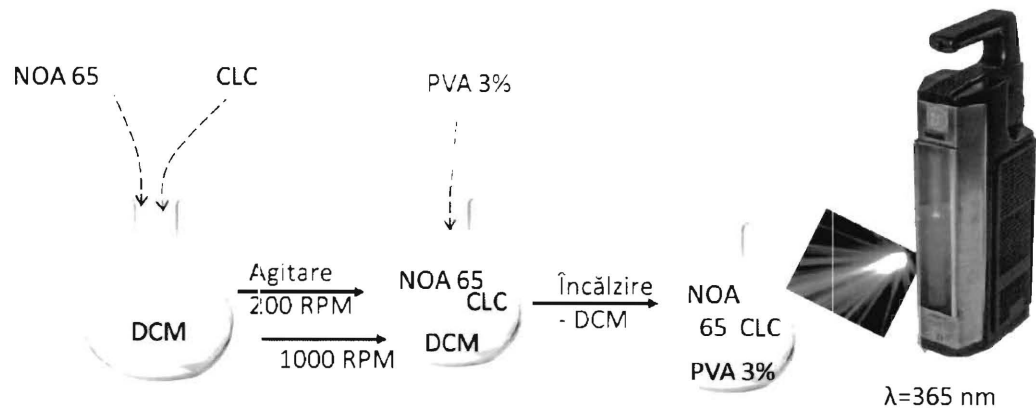


Fig.3. Prepararea dispersiei de CLC în matrice polimerică, cu proprietăți termocromice 20-40°C

