



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00650**

(22) Data de depozit: **19/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2024 BOPI nr. **6/2024**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MARINESCU MARIA,
STR.DR. ALEXANDRU VITZU, NR.17, AP.1,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• CINTEZĂ LUDMILA OTILIA, STR. SIBIU,
NR.15, BL.Z8, SC.1, AP.15, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BALA DANIELA, STR.POIANA CU ALUNI,
NR.1, BL.4, SC.4, ET.4, AP.60, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ZĂLARU CHRISTINA MARIE,
STR.ȚINCANI, NR.4, BL.F7, ET.1, AP.41,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **FILME HIBRIDE DE SILICE CU PROPRIETĂȚI OPTICE
SPECIALE CU CROMOFORI FUNCȚIONALIZAȚI
ÎNCAPSULAȚI ÎN SILICAȚI STRATIFICAȚI ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la filme hibride cu proprietăți optice speciale cu cromofori funcționalizați încapsulați în silicați stratificați și la un procedeu de obținere a acestora, filmele având aplicabilitate în diverse domenii de la fonică la aplicații medicale. Filmele hibride conform invenției utilizează o matrice de silice constituită din precursori silan de tipul tetraetilortosilicat, feniltrietoxisilan/alchiltrietoxisilan și alți derivați silan modificați organic, având raportul molar cuprins între 1 : 1...1 : 10 în mediu de alcool etilic în hidroliză acidă/bazică. Procedeu de obținere a filmelor hibride conform invenției are următoarele etape:

a) se încapsulează cromoforii de tip azo derivați (cu una sau mai multe grupări azo) și diverse grupări funcționale grefate (amino, carboxil, sulfat sau hidroxil) în silicați stratificați simpli sau funcționalizați cu grupări organice, utilizând o soluție de cromofor de concentrație 1...30 mg/ml care se agită împreună cu silicațul stratificat în raport masic cuprins între 1 : 10...1 : 50 la întineric și la temperatura camerei, sub agitare

magnetică sau mecanică, timp de 24...72 ore, urmată de separarea materialului solid prin centrifugare, spălarea acestuia cu un amestec apă - alcool etilic și uscarea la temperatura camerei în absența luminii,

b) într-un vas de reacție prevăzut cu agitare magnetică la 1000 rot/min. se introduce amestecul de precursori de silice în rapoarte molare cuprinse între 1 : 1...1 : 10 în mediu de alcool etilic în hidroliză acidă, în matricea de silice rezultată adăugându-se cromoforii încapsulați în silicat stratificat obținuți în etapa precedentă, până la atingerea unei concentrații cuprinse între 0,1...3%, dispersia obținută menținându-se timp de 2 h la temperatura camerei sub agitare magnetică și

c) obținerea filmelor hibride de silice cu cromofori pe plăcuțe de sticlă activate în prealabil cu soluție Piranha, acoperite cu un strat subțire de material cu proprietăți optice speciale.

Revendicări: 2

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	2022 065P
Data depozit	19-10-2022

FILME HIBRIDE DE SILICE CU PROPRIETĂȚI OPTICE SPECIALE CU CROMOFORI FUNCTIONALIZAȚI ÎNCAPSULAȚI ÎN SILICAȚI STRATIFICAȚI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la un produs și un procedeu de obținere a unor filme hibride de silice cu proprietăți optice neliniare și de fluorescență, destinat aplicațiilor într-un domeniu foarte larg de la fonică la aplicații medicale.

Descrierea stadiului actual

Literatura recentă evidențiază interesul crescut pentru materialele organice în ultimele decenii ca alternativă la omologii lor anorganici, având mai multe avantaje, cum ar fi: costul lor scăzut, toxicitatea scăzută, ușurința procesabilității soluției, flexibilitate pentru fabricarea dispozitivelor, modularea lor electronică optică ca și proprietățile chimice prin adaptarea structurii lor moleculare. Câteva dintre aplicațiile materialelor organice sunt tranzistoarele cu efect de câmp, dispozitivele fotovoltaice, diodele organice emițătoare de lumină (OLED) și sursele de lumină albă pentru iluminatul interior și exterior.

Conform brevetului **US8554022B1**, au fost produse sisteme și metode pentru modularea luminii, cu indice de contrast ridicat, sisteme microelectromecanice și nanoelectromecanice care utilizează grafen pe substraturi de silice.

USRE41612E1 brevetează obținerea unor filme subțiri prin amestecarea unei surse de silice, a unui solvent, a unui agent tensioactiv și a unui compus interstițial, prin evaporarea unei porțiuni de solvent pentru a forma un material mezofazic lichid, pentru aplicații inclusiv membrane, senzori, filme cu constantă dielectrică scăzută, materiale fotonice și gazde optice.

De asemenea, brevetul **JP2006137821A** descrie un material optic care are rezistență ridicată la căldură, rezistență la lumină și stabilitate dimensională împotriva umezelii și căldurii din jur, păstrând în același timp transparența optică. Materialul hibrid organic-anorganic se obține prin amestecarea unui plastifiant care conține un polimer anorganic obținut prin hidroliza unui alcoxi-silan și a unui polimer organic.

Brevetul **US9982140B2** prezintă un polimer oxid hibrid anorganic-organic și o metodă de fabricare a acestuia, polimer pe bază de oxid hibrid de siliciu-titan și molecule organice.

Filmul hibrid obținut poate fi utilizat pe scară largă în domeniul opticii, având un indice de refracție ridicat și diferite straturi de protecție optică, fiind un material cu proprietăți optice neliniare, totodată putând fi utilizat ca material compozit biologic, precum un substrat biocompatibil.

Conform brevetului **CN1322338C** a fost obținut un film anti-reflectiv pentru acoperirea ecranelor, ce prezintă și efect protector împotriva zgârierii suprafeței, film bazat pe unități organice de monomer vinilic fluorinate și unități anorganice de silice. Totodată, brevetul **JP6642823B2** susține dezvoltarea unui film cu proprietăți anti-reflective bazat pe polimeri anorganici de natură silanică, având rezistență și caracteristici optice îmbunătățite, iar brevetul **JP6714758B2** descrie obținerea unei acoperiri bazate pe un film de silice pentru acoperirea și protejarea ecranelor.

Nu în ultimul rând, brevete precum **US20220227783A1**, **US8409713B2** sau **JP6059698B2** studiază efectul cromoforilor în acoperiri ce prezintă proprietăți optice, aceștia având hiperpolarizabilități și activități electro-optice ridicate. Conform brevetului **US10755857B2**, cromoforii azoici reprezintă un interes special pentru mulți cercetători din cauza hiperpolarizabilității lor moleculare relativ mari datorită delocalizării norilor de electroni p. Cel mai frecvent ei sunt încorporați într-o matricea polimerică. Majoritatea polimerilor, totuși, au stabilitate termică slabă, ceea ce îi face inadecvați pentru utilizare directă. Pentru a depăși aceste probleme, o abordare atractivă este încorporarea cromoforului optic activ într-un silan, prin legătură covalentă.

Invenția prezentă se referă la obținerea unui material nou și constă în încapsularea cromoforilor funcționalizați cu structuri de tip azo într-un film de silice rațional conceput pentru a asigura proprietăți optice neliniare îmbunătățite. Metodele de preparare și compoziție a matricei filmogene de silice vor fi ajustate pentru a face materiale avansate reglabile și eficiente, cu aranjarea adecvată a moleculelor de cromofor și stabilitate îmbunătățită, pentru fabricarea materialelor hibride cu proprietăți optice specifice. Metodele de formare a peliculei sunt cele chimice, selectate pentru a se economisi energie și pentru a fi ecologice.

Unul din obiective ale prezentei invenții este de a furniza un material cu proprietăți optice neliniare dopat cu o densitate mare de particule ultrafine cromofor de dimensiune uniformă omogen. Cel de-al doilea este de a furniza o metodă de fabricare a unui material transparent, omogen cu proprietăți optice neliniare și/sau de fluorescență.

Filmele subțiri cu proprietăți optice neliniare și sau fluorescente conform prezentei invenții au fost aplicate pe suport de sticlă și cuprind o multitudine de structuri insulă de particule ultrafine de cromofor încapsulate în silicați stratificați și introduși în matricea de silice constituind astfel o acoperire transparentă, omogenă cu proprietăți optice liniare.

Metoda de fabricarea a filmului subțire cu proprietăți optice speciale conform prezentei invenții cuprinde următoarele etape experimentale:

- (a) încapsularea cromoforilor în silicați stratificați
- (b) introducerea cromoforilor încapsulați în matrice de silice cu formarea filmului hibrid;
- (c) activarea suportului de sticlă și depunerea filmului continuu de substanță optic transparentă pe suportul de sticlă.

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii:

Un avantaj al filmelor subțiri optice neliniare conform prezentei invenții este că filmele subțiri păstrează proprietățile optice speciale ale cromoforilor inițiali (proprietăți optice neliniare, fluorescență).

Filmele de silice sintetizate conform invenției prezintă următoarele ***avantaje***:

- se obțin materiale compozite sustenabile folosind compuși netoxici.
- structura și morfologia acoperirilor de silice poate fi ajustată în funcție de concentrația și tipul de precursor de silice, tipul de hidroliză, acestea având un efect determinant în modelarea proprietăților vizate pentru aplicații specifice;
- matricea de silice fiind utilizată pentru încapsularea coloranților de tip azo cu funcționalizări adecvate pentru a fi încapsulați în silicați stratificați

Exemplul 1.

Pentru obținerea acoperirilor pe bază de matrice de silice cu cromofor încapsulat se procedează în felul următor:

În primă fază se încapsulează cromoforii de tip azo derivați (cu una sau mai multe grupări azo) și diverse grupări funcționale grefate (amino, carboxil, sulfat, hidroxil) în silicați stratificați simpli sau funcționalizați cu grupări organice. Pentru această etapă o soluție de cromofor de concentrație 1-30 mg/mL se agită împreună cu silicatul stratificat în raport masic 1:10-1:50 la întuneric și la temperatura camerei, sub agitare magnetică sau mecanică, timp de

24-72 ore. Materialul solid se separă prin centrifugare, se spală cu amestec apă-alcool etilic și se usucă la temperatura camerei, în absența luminii.

În etapa a 2-a într-un vas de reacție prevăzut cu agitare magnetică (approx 1000 rpm) se introduc amestec de precursori de silice (tetraetoxi silan, fenil trietoxi silan, glicidil trietoxi silan, amonopropil trietoxisilan, alchil trietoxisilan și echivalenții trimetoxi silan) în rapoarte molare de 1:1 până la 1:10 în mediu de alcool etilic în hidroliză acidă. În aceasta matrice de silice se adaugă cromoforii încapsulați în silicat stratificat obținuți în etapa precedent, până la atingerea de concentrații variind de la 0,1- 3 %. Dispersia obținută se menține la temperatura camerei pentru maturare timp de 2 h sub agitare magnetică.

Etapa a 3-a constă în obținerea filmelor hibride de silice cu cromofori pe suport solid, de exemplu sticlă. Plăcuțele de sticlă activate în prealabil cu soluție Piranhia sunt acoperite cu un strat subțire de material cu proprietăți optice speciale și lăsat la uscat în întuneric, la temperatura camerei.

Exemplul 2

Se prepară acoperirilor pe bază de matrice de silice încapsulată cu cromofor în mod similar cu exemplul 1, cu excepția mediului de reacție care este modificat cu hidroxid de sodiu sau de amoniu, pentru a asigura un mediu de hidroliză bazic.

Prezenta documentație aferentă Cererii de brevet a fost elaborată în cadrul proiectului PN-III-P2-2.1-PED-2019-3009., contract nr. 519PED/2020, finanțat de Ministerul Cercetării, Inovării și Digitalizării din România, CNCS/CCCDI – UEFISCDI.

**FILME HIBRIDE DE SILICE CU PROPRIETĂȚI OPTICE SPECIALE CU
CROMOFORI FUNCTIONALIZAȚI ÎNCAPSULAȚI IN SILICAȚI STRATIFICAȚI
SI PROCEDEU DE OBȚINERE**

REVENDICĂRI

- 1. Film hibrid pe bază de silice și cromofori funcționalizați azo încapsulați în silicați,** matricea de silice fiind constituită din precursori silan de tipul tetraetilortosilicat, feniltrietoxisilan/alchiltrietoxisilan, și alți derivați silan modificați organic, având raportul molar de 1:1- 1:10 în mediu de alcool etilic în hidroliză acidă/bazică.
- 2. Procedeu de obținerea de filme hibride de silice cu cromofor încapsulat** descris la revendicarea 1, descrisă ca procedeu cu activarea în prealabil a plăcuțelor de sticlă, urmată de aplicarea materialului de silice amestec de silani/siloxani și cromofori încapsulați în silicați stratificați.