



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00620**

(22) Data de depozit: **23/08/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2017** BOPI nr. **10/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2014 BOPI nr. **4/2014**

(73) Titular:
• **KOBER S.R.L., STR. UZINEI NR. 2,
COMUNA DUMBRAVA ROȘIE, NT, RO**

(72) Inventatori:
• **KOBER AUREL,
STR. CETATEA ARGEȘULUI NR. 9,
PIATRA NEAMȚ, NT, RO**

(74) Mandatar:
**INVENTA - AGENȚIE UNIVERSITARĂ DE
INVENȚICĂ S.R.L.,
B-DUL CORNELIU COPOSU NR.7,BL.104,
SC.2, AP.31, SECTOR 3, BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**JPH 0375142 (A); WO 2008128896 A2;
US 20080124368 A1**

(54) **COMPOZIȚIE DE VOPSEA LAVABILĂ CU IONI DE ARGINT**

Examinator: **ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 129366 B1

Invenția se referă la o compoziție de vopsea lavabilă pe bază de rășină acrilostirenică, rășină poliuretanică, aditivi cu ion de argint și biocizi, destinată a fi aplicată la interior, pe toate tipurile de suprafețe de zidărie, tencuială, beton, suprafețe din materiale minerale, inclusiv BCA, plăci de ipsos, plăci de gips-carton, în special pentru camerele copiilor, dormitoare, camere de hotel, spitale, cabinete medicale, bucătării, școli și încăperi în care se fumează.

Se cunosc diferite compoziții care conțin fie numai polimeri acrilostirenici și argint, fie numai polimeri acrilostirenici și substanțe cu acțiune biocidă.

Astfel, în brevetul **RO 123095 B1** se prezintă o compoziție pe bază de rășină acrilostirenică, utilizată în special pentru protecția suprafețelor din beton. Compoziția este constituită din: 10...50% rășină acrilostirenică; 5...20% pigmenți; până la 46% materiale de umplutură; până la 10% soluție de amoniac; până la 1% nanopulberi de argint; până la 1% agenți activi de suprafață; până la 1,5% aditivi de dispersare; până la 40% propilenglicol; până la 10% aditivi reologici și restul până la 100% apă. Aceasta este o compoziție dopată cu nanopulberi de argint. Obținerea argintului sub formă nanoscalară necesită tehnologii speciale de obținere. Astfel, încorporarea nanopulberilor de Ag în polimeri se poate face prin intercalarea acestora, aflate ca atare sau depuse pe un suport sub formă de pulberi compozite, dispersate cu ajutorul ultrasunetelor în solvenți polari, de exemplu, apa.

De asemenea, se cunosc compoziții care sunt constituite dintr-o dispersie apoasă a copolimerului stiren-acrilic, și substanțe cu acțiune biocidă. Astfel, în brevetul **RO 118754 B** se prezintă o compoziție de vopsele lavabile pe bază de emulsie de copolimer acrilostirenic, destinată a fi aplicată pentru protecția interioară, exterioară și în scop decorativ, pe diverse tipuri de zidărie. Această vopsea este constituită din: 13...17 părți apă; 0,05...0,3 părți agenți de umectare; 0,2...0,3 părți agent antispumant; 0,2...0,4 părți agenți de neutralizare; 0,2...0,4 părți biocizi; 1,8...7,3 părți pigment; 50...55 părți un material de umplutură; 8...18 părți emulsie apoasă 50% acrilostirenică; 0,4...1,5 părți solvenți organici și până la 17,5 părți agent de îngroșare, părțile fiind exprimate în greutate.

Dezavantajele acestor compoziții sunt legate de faptul că activitatea antimicrobiană este dată doar de utilizarea argintului sau doar de utilizarea biocizilor. De asemenea, prezența solvenților organici volatili are un impact negativ asupra mediului. Necesitatea unor tehnologii speciale pentru obținerea argintului sub formă de nanoparticule este un dezavantaj economic important.

Posibilitatea încorporării argintului în materiale sau acoperiri cu proprietăți antimicrobiene, prin dispersare în pulbere de sticlă solubilă, sau pe suport zeolitic sau de sticlă, este cunoscută în stadiul tehnicii. Astfel, cererea de brevet **JPH 0375142 (A)** descrie posibilitatea obținerii unui efect antifungic/antibacterian/antiseptic de lungă durată, prin dispersarea și încorporarea într-o pulbere de sticlă solubilă a unei componente antibacteriene, cum ar fi argint sau cupru; astfel, pulberea de sticlă solubilă, conținând metalul cu proprietăți antibacteriene, este dispersată/pulverizată pe o suprafață plană, de preferință moale, pentru a fi încorporată. De asemenea, cererea internațională **WO 2008128896** se referă la materiale plastice și acoperiri antimicrobiene, care se obțin prin încorporarea unei combinații de argint elementar cu argint pe suport zeolitic sau de sticlă, în diferite tipuri de compoziții polimerice de acoperire, utilizate în domeniul medical, iar cererea de brevet **US 2008/0124368 A1** descrie o compoziție antimicrobiană, formată din 5...25% formulare antimicrobiană și 75...95% rășină poliuretanică, hibrizi poliuretatici, copolimeri sau amestecuri cu alți polimeri. Formularea antimicrobiană este constituită dintr-un material cu proprietăți antimicrobiene, care poate fi argint, amestec argint-cupru, compuși parțial solubili în apă ai argintului etc., sau compuși organici cu proprietăți antimicrobiene, compoziția fiind destinată unor aplicații medicale.

RO 129366 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei vopsele lavabile cu acțiune antibacteriană puternică, nepoluantă, cu o lavabilitate îmbunătățită, o bună aderență la suportul umed și o putere mare de acoperire.	1
Compoziția de vopsea lavabilă pe bază de emulsie acrilostirenică cu ioni de argint, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituită din 2...20 părți rășină acrilostirenică având temperatura de vitrifiere variind între -5°C și 20°C, opțional, până la 10 părți rășină poliuretanică alifatică, 5...30 părți pigment alb, 5...50 părți materiale de umplutură, 0,01...2 părți dispersant de tip polianion, 0,01...2 părți dispersant de tip sare de polielectrolit carboxilat, 0,1...1 părți îngroșător celulozic, 0,1...1 părți aditiv reologic asociativ sintetic, neionic sau anionic, 0,1...2 părți agenți de coalescență și/sau cosolvenți, 0,1...1 părți agent antispumant, 0,01...1 părți biocid de ambalaj, 0,01...1 părți biocid de peliculă, 0,01...0,5 părți agent de reglare a pH-ului, 0,05...1 părți aditiv cu ioni de argint și 10...35 părți apă, părțile fiind exprimate în greutate.	3
Conform unor variante preferate, compoziția conform invenției cuprinde:	5
- rășină acrilostirenică: are $T_g = 20^\circ\text{C}$; se poate utiliza, de asemenea, rășină de tip homopolimer de acetat de vinil plastifiat sau neplastifiat, de orice tip, acrilovinilică de orice tip, copolimeri acetat de vinil-etenă de orice tip, terpolimeri acetat de vinil, etenă-monomeri de tip VeoVa, indiferent de temperatura de tranziție vitroasă sau sistemul de stabilizare;	7
- rășina poliuretanică alifatică este o dispersie de rășină poliuretanică alifatică de aproximativ 35% în apă. Prin utilizarea acestei dispersii se asigură o temperatură minimă de formare a filmului mai mică de 0°C , o rezistență bună la apă. Astfel, compoziția obținută nu conține solvent și are un tușeu fin și o bună adeziune la suporturi diferite;	9
- pigmentul este ales dintre bioxid de titan, rutil și anatas;	11
- materialul de umplutură este carbonat de calciu natural, micronizat;	13
- dispersant de tip polianion, ales dintre polifosfat de sodiu și polifosfat de potasiu;	15
- dispersant de tip sare de polielectrolit carboxilat, ales dintre poliacrilat de sodiu, poliacrilat de potasiu și poliacrilat de amoniu; se mai pot utiliza dispersanți polimerici sau orice tip de dispersant recomandat pentru dispersia vopselelor lavabile;	17
- îngroșător celulozic, ales dintre hidroxiethyl celuloză, metil-hidroxiethyl celuloză, eteri de celuloză modificați hidrofofici;	19
- aditiv reologic asociativ sintetic, neionic sau anionic, ales dintre etilenoxid-uretan modificat hidrofofici, îngroșători acrilici modificați, dependenți de pH;	21
- agenți de coalescență și/sau cosolvenți aleși dintre butoxietoxi-etanol; monobutirat-trimetil-pentandiol; mono-propilen-glicol; se mai pot folosi și alți glicoli, diglicoli, compuși de tip ester alcool, glicoli acetați, miscibili sau nemiscibili cu apa, recomandați pentru vopselele lavabile;	23
- agent antispumant ales dintre uleiuri minerale, unele hidrocarburi, produși conținând sau nu polisiloxani, polieteri hidrofofici, ulei siliconic;	25
- biocid de ambalaj ales dintre 5-clor-2-metil-4-isotiazolin-3-onă (CIT) și 2-metil-4-isotiazolin-3-onă (MIT);	27
- biocid de peliculă, de tip octilisotiazolinonă/piritinoat de zinc OIT/Zn-piritionă agent de reglare pH, de tip metil-amino-propanol;	29
- aditiv cu ioni de argint, care constă în sticlă solubilă conținând ioni metalici antimicrobieni.	31
Compoziția conform invenției se realizează printr-o asociere foarte bună a componentelor, și prin asigurarea unei compatibilități și a unei acțiuni sinergice ridicate a componentelor sale.	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

1 Astfel se îmbină proprietățile rășinii acrilostirenice cu cele ale rășinilor poliuretanice.
2 Prin utilizarea în compoziție a rășinilor poliuretanice alifatice se îmbunătățește rezistența la
3 uzură, astfel că rășina poliuretanică întârzie degradarea polimerului datorită eroziunii și, prin
4 aceasta, se reduce viteza de eliminare a ionilor de argint.

5 Prin utilizarea carbonatului de calciu natural micronizat, ca material de umplutură, se
6 realizează un efect de extender, cu avantajul că materia primă este foarte economică, fără
7 a influența negativ proprietățile peliculei.

8 Agentul dispersant de tip polianion asigură un grad mare de stabilitate vopselei în
9 timp, iar principala sa caracteristică este aceea de reducere a durității apei conținute în
10 vopsea, protejând astfel conținutul în argint.

11 Utilizarea agentului antispumant selectat în cadrul invenției elimină formarea spumei
12 care poate fi produsă în timpul fabricării, transportării sau aplicării vopselei, această spumă
13 influențând negativ aspectul final al peliculei de vopsea. Prin utilizarea lui, pelicula de vopsea
14 uscată va prezenta mai puțini pori, astfel, rata de eliminare a ionilor de argint este controlată
15 mai bine.

16 Compoziția conform invenției prezintă o puternică acțiune antimicrobiană prin
17 cumulara acțiunii antimicrobiene a argintului cu cea a biocizilor. Astfel se utilizează două
18 categorii de biocizi:

19 - biocizi de ambalaj din clasa izotiazolonelor 5-clor-2-metil-4-isotiazolin-3-onă (CIT)
20 și 2-metil-4-isotiazolin-3-onă (MIT), cu rol protecție (conservare) împotriva biodegradării
21 produsului în ambalaj, și

22 - biocizi de peliculă, de tip Octiliso tiazolinonă/piritinoat de zinc, care, pe lângă
23 completarea spectrului antimicrobian al ionilor de argint, permite în plus rezistența peliculei
24 de vopsea la atacurile intense ale bacteriilor, mucegaiurilor și fungilor.

25 Aditivul cu ioni de argint utilizat conține ioni de argint în matrice de sticlă anorganică,
26 micronizată, ce oferă avantajul că ionii de argint se eliberează treptat față de aditivii pe bază
27 de săruri de argint, care se dezactivează foarte repede.

28 Când bacteriile, mucegaiurile, ciupercile care pot cauza rugină, mirosuri sau pot
29 produce deteriorări vin în contact cu suprafața produsului, aditivul penetrează peretele celulei
30 microbului și distruge celulele cheie funcționale, astfel încât microbii nu mai pot acționa,
31 crește sau nu se mai pot înmulți.

32 Aditivul este un agent antimicrobian puternic, ce oferă o protecție totală de încredere,
33 demonstrându-și eficacitatea atunci când vine în contact cu umezeala din aer. Matricea de
34 sticlă este spartă în mod gradual, și ionii de argint din aditiv sunt eliberați.

35 Atât timp cât umiditatea este prezentă, matricea de sticlă va continua să se spargă
36 gradual, eliberând treptat ioni de argint.

37 Utilizarea acestui aditiv în vopsea nu necesită tehnologii speciale, cum sunt necesare
38 în cazul nanomaterialelor care tind să se aglomereze când sunt amestecate într-un polimer.

39 Prin înglobarea în vopsea, aditivul nu este distrus, iar în timp își păstrează
40 proprietățile antimicrobiene prin eliberarea continuă și constantă a ionilor de argint, față de
41 aditivii cu săruri de argint, care se dezactivează relativ repede în produse.

42 Acest aditiv nu influențează negativ stabilitatea vopselei în timp, așa cum se întâmplă
43 la utilizarea aditivilor pe bază de săruri de argint.

44 În același timp, un alt avantaj este că sticla este un material anorganic, și nu este
45 toxic pentru organismul uman.

46 Compoziția conform invenției asigură inhibarea dezvoltării bacteriilor și micro-
47 organismelor, în mod special a bacteriilor *Escherichia coli* și *Staphylococcus aureus*.

RO 129366 B1

Astfel, pentru a determina eficiența produsului împotriva bacteriilor *Escherichia coli* și *Staphylococcus aureus*, pentru compoziția din prezenta invenție, s-au efectuat teste microbiologice prin care a fost determinată activitatea antibacteriană conform standardului JIS Z 2801:2000 (*Antimicrobial products - Test for antimicrobial activity and efficacy*), la institutul ISEGA din Germania, și în laboratorul ISHIZUKA din Japonia.

Rezultatele testelor sunt prezentate în tabelele de mai jos:

Tabelul 1

Rezultatul testului antimicrobian față de *Escherichia coli*

Proba	Număr de bacterii vii		Valoare activitate antimicrobiană față de vopsea obișnuită	Reducerea numărului de microbi %
	La început	După 24 h		
1. Vopsea obișnuită	$2,3 \times 10^5$	$5,5 \times 10^6$	-	-
2. 0,25%	$2,3 \times 10^5$	$< 1 \times 10^2$	$> 4,7$	$> 99,998$
3. 0,5%	$2,3 \times 10^5$	$< 1 \times 10^2$	$> 4,7$	$> 99,998$
Mediu de cultură	$2, 3 \times 10^5$	$5,4 \times 10^7$		

Tabelul 2

Rezultatul testului antimicrobian față de *Staphylococcus aureus*

Proba	Număr de bacterii vii		Valoare activitate antimicrobiană față de vopsea obișnuită	Reducerea numărului de microbi %
	La început	După 24 h		
1. Vopsea obișnuită	$3,6 \times 10^5$	$1,4 \times 10^5$		
2. 0,25%	$3,6 \times 10^5$	$< 1 \times 10^2$	$> 3,1$	$> 99,928$
3. 0,5%	$3,6 \times 10^5$	$< 1 \times 10^2$	$> 3,1$	$> 99,928$
Mediu de cultură	$3,6 \times 10^5$	$6,5 \times 10^6$		

Conform determinărilor făcute, reiese faptul că, în cazul utilizării compoziției conform invenției, eficacitatea antimicrobiană, exprimată în procente, de reducere a numărului de bacterii vii a depășit 99,9%.

Din tabelul precedent se observă, de asemenea, că această compoziție prezintă activitate antimicrobiană încă din primele 24 h.

Aceste teste demonstrează faptul că produsul are proprietatea de a distruge într-un timp scurt microorganismele din încăperea în care a fost aplicată.

Prin analize periodice efectuate pe pelicule maturate, s-a observat că reducerea numărului de microbi de peste 99,998% se menține pentru o perioadă îndelungată de timp, de până la 48 de luni.

RO 129366 B1

Aplicarea compoziției conform invenției aduce numeroase avantaje: putere mare de acoperire, aderență mare la suport, rezistență la îngălbenire, grad ridicat de alb. De asemenea, vopseaua lavabilă cu ioni de argint, conform invenției, asigură respirația peretelui, permeabilitatea peliculei la vapori de apă, efect îndelungat antimicrobian, inclusiv antimucegai.

Exemplele 1...4. Se prepară compoziția de vopsea lavabilă cu ioni de argint conform invenției, urmând rețetele din tabelul de mai jos:

Materii prime	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3	Exemplul 4
Rășină acrilostirenică	20	20	30	40
Rășină poliuretanică alifatică	5	10	8	10
Pigmenți	5	20	15	10
Materiale de umplutură	40	30	45	45
Dispersant de tip polianion	5	5	3	5
Dispersant de tip sare de polielectrolit carboxilat	5	1	12	8
Îngroșător celulozic	2	5	3	6
Aditiv reologic	1	5	25	1
Agent coalescent	2	2	10	20
Agent antispumant	2	5	3	5
Biocid de ambalaj	2	3	15	15
Biocid de peliculă	6	1	1	8
Apă	350	280	300	335
Agent de reglare pH	2	1	15	1
Aditivi cu ioni de Argint	6	1	1	8

Mod de preparare

Pentru prepararea compoziției din exemplele indicate în tabel, se procedează astfel:

- într-un vas prevăzut cu agitare tip Cowless se dozează circa 80% din apă, se pornește agitarea și se dozează aditivii în ordinea următoare: biocidul de ambalaj, dispersantul de tip polifosfat de sodiu, o parte din antispumant, dispersantul de tip poli-acrilat de sodiu; se dispersează amestecul timp de 5 min, după care se dozează pigmentul alb și materialele de umplutură; operația de dispersare durează 30 min, până la obținerea unui amestec omogen, fără aglomerări de materiale pulverulente;

- sub agitare se dozează în fir subțire un amestec format din coalescenți și/sau cosolvenți; după 10...15 min se dozează îngroșătorul celulozic, prediluat cu apă; după 20 min se dozează aditivul reologic de tip poliuretanic; agitarea continuă 20...30 min;

- sub agitare se dozează în fir subțire, rășina poliuretanică alifatică, și se continuă agitarea 10 min;

- se dozează restul de antispumant, apoi rășina acrilostirenică, se continuă agitarea 30 min, până la înglobarea completă a rășinilor;

- se micșorează agitarea și se dozează încet aditivul cu ioni de argint, se continuă agitarea la turație mică 15 min; produsul final trebuie să fie un lichid omogen, vâscos.

1. Compoziție de vopsea lavabilă pe bază de emulsie acrilostirenică cu ioni de argint, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 2...20 părți rășină acrilostirenică având temperatura de vitrifiere variind între -5°C și 20°C, opțional, până la 10 părți rășină **poiluretanică** alifatică, 5...30 părți pigment alb, 5...50 părți materiale de umplutură, 0,01...2 părți dispersant de tip polianion, 0,01...2 părți dispersant de tip sare de polielectrolit carboxilat, 0,1...1 părți îngroșător celulozic, 0,1...1 părți aditiv reologic asociativ sintetic, neionic sau anionic, 0,1...2 părți agenți de coalescență și/sau cosolvenți, 0,1...1 părți agent antispumant, 0,01...1 părți biocid de ambalaj, 0,01...1 părți biocid de peliculă, 0,01...0,5 părți agent de reglare a pH-ului, 0,05...1 părți aditiv cu ioni de argint și 10...35 părți apă, părțile fiind exprimate în greutate. 11
2. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** pigmentul alb, de tip dioxid de titan, este selectat dintre anatas și rutil. 13
3. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** materialul de umplutură este carbonat de calciu natural și/sau micronizat. 15
4. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** dispersantul de tip polianion este polifosfat de sodiu sau potasiu. 17
5. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** dispersantul de tip sare de polielectrolit carboxilat este poliacrilat de sodiu sau potasiu sau amoniu. 21
6. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** îngroșătorul celulozic este selectat dintre hidroxietil celuloză, metil-hidroxietil celuloză sau un eter de celuloză modificat hidrofohic. 23
7. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aditivul reologic asociativ sintetic, neionic sau anionic, este de tip etilenoxid uretan modificat hidrofohic și/sau emulsie copolimerică acrilică. 27
8. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** agentul antispumant este selectat dintre ulei mineral, hidrocarburi, polisiloxani, polieteri hidrofohi. 29
9. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** agenții coalescenți sunt selectați dintre butoxi-etanol, monobutirat-trimetil pentadiol, monopropilen glicol. 33
10. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** biocidul de ambalaj este selectat dintre 5-clor-2-metil-4-izotiazolin-3-onă și 2-metil-4-izotiazolin-3-onă. 35
11. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** biocidul de peliculă este octil-izotiazolinonă/piritionat de zinc. 37
12. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** agentul de reglare a pH-ului este metil-amino propanol. 39
13. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aditivul cu ioni de argint este de tip sticlă solubilă, cu conținut de ioni metalici antimicrobieni. 43
14. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, opțional, compoziția conține rășină poluretanică alifatică, sub formă de dispersie apoasă 35%. 45
15. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** prezintă activitate antimicrobiană împotriva *Escherichia coli* și *Staphylococcus aureus*. 47
16. Compoziție de vopsea lavabilă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** prezintă activitate antimicrobiană încă din primele 24 h, și se menține pentru o perioadă de până la 48 de luni. 51

