



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00754**

(22) Data de depozit: **20/08/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2012 BOPI nr. **11/2012**

(73) Titular:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE-PIELĂRIE - SUCURSALA - INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE, STR.ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA, SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- **GAIDĂU CARMEN-CORNELIA**, STR.ALEXANDRU PAPIU-ILARIAN NR.6, BL.42, SC.2, ET.6, AP.53, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **PETICĂ AURORA**, STR.VALEA BUZĂULUI NR.5, BL.G 12, SC.D, AP.38, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **MARTINESCU TAMARA NICOLETA**, STR.VRANCEI NR.6, PLOIEȘTI, PH, RO;
- **CHELARU CIPRIAN**, ȘOS.MIHAI BRAVU NR.444, BL.V 10, SC.1, AP.5, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

CN 101109023 (A); KR 100750196 (B1);
KR 100908107 (B1)

(54) **PROCEDEU DE FINISARE DE SUPRAFAȚĂ A PIEILOR DE OVINE ȘI PIEI CU PROPRIETĂȚI DE AUTOCURĂȚARE ASTFEL FINISATE**



Invenția se referă la un procedeu de obținere a pieilor naturale finisate cu materiale cu conținut de nanoparticule metalice pe bază de argint și dioxid de titan, cu proprietăți fotocatalitice, care conferă acestora proprietăți de autocurățare sub influența radiațiilor UV, și care pot fi utilizate pentru realizarea de articole de uz medical sau uz cotidian.

Obținerea caracteristicilor de autocurățare a pieilor naturale finisate se realizează prin includerea, în lacurile de fixare a finisajului, a nanoparticulelor de dioxid de titan (JSLTC, 2008, 183). Alte tipuri de procedee prevăd tratarea prin imersare în soluții coloidale de nanoparticule de argint a pieilor conservate, urmată de uscarea acestora, în vederea obținerii proprietăților de rezistență la acțiunea fungilor și a bacteriilor în stadiul de piele conservată.

În literatura de specialitate sunt descrise o serie de procedee de obținere a unor piei cu proprietăți antibacteriene. Astfel, cererea de brevet CN 101109023 (A) descrie piei ecologice pentru încălțăminte, genți, îmbrăcăminte sau alte produse ale industriei ușoare, tratate în etapa de impregnare cu grăsimi cu agenți antibacterieni speciali, constituiți din argint depus pe dioxid de titan. De asemenea, brevetul KR 100750196 (B1) descrie un procedeu de obținere a unor piei cu proprietăți antibacteriene, care constă în prepararea unei soluții coloidale de nanoparticule de argint de concentrație ridicată; prepararea pielii brute, infiltrarea nanoparticulelor de argint în piele, pentru a o acoperi prin controlarea concentrației coloidului de nanoparticule de argint, uscarea pielii infiltrate cu nanoparticule de argint pe cale naturală sau cu aer cald la 50...80°C, uscarea pielii astfel încât să se permită penetrarea pielii de către argint. Rezumatul brevetului coreean KR 100908107 (B1) descrie o metodă de fabricare a pieilor acoperite cu un strat de nanoparticule de argint de 1...5 nm, care constă în pulverizarea unui strat de nanoparticule de argint pe un strat de rășină poliuretanică depus pe o piele adezivată și supusă unor tratamente termice.

Procedeele descrise prezintă dezavantajul că nu permit obținerea de piei divers colorate sau cu proprietăți de autocurățare care să includă atât efecte de descompunere a murdăriei, cât și de rezistență la acțiunea fungilor, în același timp.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor și a proporțiilor acestora, și asocierea cu etapele procedurii de finisare, pentru a asigura proprietăți de autocurățare și autosterilizare pentru pieile de ovine astfel obținute.

Procedeu de finisare de suprafață a pieilor de ovine cu blană sau fără blană, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că acesta constă din acoperirea pieilor prin pulverizare cu un amestec de lianți cu conținut de pigmenți și nanoparticule de argint depuse pe nanoparticule de dioxid de titan în concentrație de 100...500 g/L, în două straturi succesive, cu uscări intermediare și călcare finală la 60°C, sub presiune la presa de călcat, urmată de alte 2...4 acoperiri succesive prin pulverizare și uscare intermediară, iar la sfârșit fixarea cu un lac de fixare nitrocelulozic, pulverizat în două straturi succesive, și călcare finală la 70°C și presiune.

Într-o variantă preferată, etapa de fixare se realizează cu un amestec de 500...850 g/l lac nitrocelulozic și un amestec de 150...500 g/L soluție dispersă de nanoparticule de argint depuse pe nanoparticule de titan.

Pieile de ovine cu finisaj de suprafață cu proprietăți de autocurățare și autosterilizare față de acțiunea fungilor, obținute prin procedeu de mai sus, au în compoziție nanoparticule de argint cu dimensiuni de 19 nm, depuse pe nanoparticule de dioxid de titan de dimensiune 20 nm și suprafață specifică 115 m²/g.

Procedeu conform invenției asigură proprietăți de autocurățare și autosterilizare prin intermediul nanoparticulelor de argint depuse pe nanoparticule de dioxid de titan sub formă poroasă, cu efecte fotocatalitice de descompunere a murdăriei organice sub influența radiației UV, și de eliberare a ionilor de argint cu proprietăți bactericide și fungicide, și obținerea unor piei cu proprietăți noi.

Comparativ cu procedeele cunoscute, procedeul descris în continuare se distinge prin faptul că se utilizează o soluție dispersă de nanoparticule de argint cu dimensiunea medie de 19 nm, depuse pe nanoparticule de dioxid de titan cu dimensiunea medie de 20 nm și suprafața specifică de 115 m ² /g, care este compatibilă atât cu amestecul de lianți din stratul de bază, cât și din stratul de fixare.	1 3 5
Produsele obținute se disting, comparativ cu produsele cunoscute, prin proprietățile de autocurățare conferite pieilor, manifestate după 15 h de expunere la UV, și proprietăți de autosterilizare, care se manifestă prin rezistențe la acțiunea fungilor la 7 zile de expunere la un inocul de fungi cu afinitate pentru proteinele din pielea naturală, comparativ cu pieile tratate cu materiale de finisare fără adaos de nanoparticule metalice, care nu prezintă efecte de autocurățare sau rezistență la atacul fungic.	7 9 11
Procedeul de finisare a pieilor naturale, conform invenției, înlătură dezavantajul pe care îl prezintă un material finisat care nu rezistă la murdărire și este vulnerabil la atacul fungilor, în special în cazul pieilor destinate uzului medical, dar și a pieilor de culoare deschisă, sau a blănurilor finisate napalan.	13 15
Procedeul de realizare a pieilor finisate cu nanoparticule metalice, conform invenției, constă în aceea că pieile de ovine sunt finisate cu un amestec de lianți acrilici și poliuretani cu conținut de pigment de acoperire și nanoparticule de argint depuse pe nanoparticule de dioxid de titan în straturi succesive, prin pulverizare, cu uscări intermediare, urmată de călcare și fixare cu strat de lac de fixare. Într-o altă variantă a procedurii, etapa de fixare a stratului de bază se face cu un lac de fixare ce are înglobate nanoparticule de argint depuse pe dioxid de titan.	17 19 21
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:	23
- realizarea unor sortimente noi de piei, cu valoare adăugată mare și proprietăți noi: autocurățare și autosterilizare la acțiunea fungilor;	25
- procedeul este simplu și nu necesită dotări speciale de aplicare, nanoparticulele metalice sunt compatibile cu lianții, pigmentii și lacurile de finisare;	27
- crește durabilitatea articolelor din piele deoarece nu necesită curățare;	29
- se reduce poluarea mediului prin reducerea utilizării solvenților de curățare chimică, și a materialelor de întreținere a pielii sau a blănurilor.	31
Se dau în continuare 2 exemple nelimitative de realizare a invenției.	33
Exemplul 1	
Materia primă este constituită din piei de ovine cu sau fără blană, tăbăcite ecologic, pregătite pentru finisarea prin acoperire cu straturi de lianți și lacuri de fixare. Prelucrarea se face prin pulverizare, la cabina de finisare manuală. Amestecul de lianți conține 250 g/l liant acrilic, 50 g/l liant poliuretan, 200 g/l pastă de pigment și 100...500 g/l soluție dispersă de nanoparticule de argint depuse pe nanoparticule de dioxid de titan și 0...400% g/l apă. Se aplică 2 pulverizări cu uscări intermediare între ele, apoi se calcă la 60°C sub presiune, la presa de călcat, se pulverizează de 2...4 ori cu amestecul de liant cu conținut de nanoparticule metalice, cu uscări intermediare între straturi. Fixarea straturilor de liant se face cu o soluție obținută prin amestecarea a 850 g/l lac nitrocelulozic cu 150 g/l apă, prin 2 pulverizări cu uscări succesive, și călcare finală la 70°C și presiune.	35 37 39 41
Exemplul 2	43
Materia primă este constituită din piei de ovine cu sau fără blană, tăbăcite ecologic, pregătite pentru finisare prin acoperire. Finisarea de suprafață se face ca în exemplul 1, cu deosebirea că stratul de fixare este compus din 500...850 g/l lac nitrocelulozic în amestec cu 500...150 g/l soluție dispersă de nanoparticule de argint depuse pe nanoparticule de dioxid de titan.	45 47

3 1. Procedeu de finisare de suprafață a pieilor ovine cu sau fără blană, destinate
realizării articolelor medicale sau de uz cotidian, cu performanțe ridicate privind proprietățile
5 de autocurățare și autosterilizare, **caracterizat prin aceea că** pieile sunt acoperite prin
pulverizare cu un amestec de lianți cu conținut de pigmenti și nanoparticule de argint depuse
7 pe nanoparticule de dioxid de titan în concentrație de 100...500 g/l, în două straturi
succesive, cu uscări intermediare și călcare finală la 60°C sub presiune la presa de călcat,
9 urmată de alte 2...4 acoperiri succesive prin pulverizare și uscare între straturi, finalizată cu
fixarea cu un lac de fixare nitrocelulozic, pulverizat în 2 straturi succesive, și călcare finală
11 la 70°C și presiune.

13 2. Procedeu de finisare de suprafață a pieilor ovine cu sau fără blană, definit în
revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, opțional, fixarea se poate realiza cu un amestec
de 500...850 g/l lac nitrocelulozic și 150...500 g/l soluție dispersă de nanoparticule de argint
15 depuse pe nanoparticule de dioxid de titan.

17 3. Piei de ovine finisate, de suprafață, cu proprietăți de autocurățare și autosterilizare
la acțiunea fungilor, obținute prin procedeul definit în revendicările 1 și 2, **caracterizate prin**
aceea că vor conține, în compoziția amestecului de lianți sau a stratului de fixare,
19 nanoparticule de argint de dimensiunea 19 nm, depuse pe nanoparticule de dioxid de titan
de dimensiunea 20 nm și suprafața specifică 115 m²/g.

