



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2015 00860**

(22) Data de depozit: **18/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2020** BOPI nr. **7/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. **5/2017**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE - SUCURSALA
INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE-,
ÎNCĂLȚĂMINTE - BUCUREȘTI,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **GAIDAU CARMEN-CORNELIA,
STR.AL.PAPIU ILARIAN NR.6, BL.42, SC.2,
ET.6, AP.53, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **IGNAT MĂDĂLINA-CAMELIA,
STR. IZVORUL RECE NR. 3, BL. S14,
SC. A, ET. 2, AP. 25, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PITICESCU ROXANA MIOARA,
ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21,
SC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PITICESCU RADU ROBERT,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,
BL.21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU LAURA MĂDĂLINA,
STR.DELINEȘTI NR.4, BL.T D 45, AP.14,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IONESCU MARCEL, BD. TIMIȘOARA
NR. 98E, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 127959 A1; PETICĂ A. ȘI COLAB.,
"DOPED TiO₂ NANOPHOTOCATALYSTS
FOR LEATHER SURFACE FINISHING",
JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY
AND RESEARCH, NR. 6, VOL. 12, 2015**

(54) **PIEI CU PROPRIETĂȚI DE AUTOCURĂȚARE ȘI REZISTENȚĂ
LA CĂLDURĂ/FOC, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTORA**



RO 131878 B1

1 Invenția se referă la piei cu proprietăți de suprafață de autocurățare și rezistență la
căldură/foc, proprietăți necesare articolelor din piele pentru tapițerie și încălțăminte de
3 protecție, și procedeele de obținere a acestora.

5 Se cunosc materiale și procedee de hidrofobizare a suprafeței pieilor, care permit ca
apa și murdăria să nu adere pe suprafața pieilor. Astfel, în cererea de brevet
7 **EP 1789595 A1**, se obțin efecte hidrofobe foarte bune, asimilate cu proprietăți de
autocurățare, prin șlefuirea suprafeței pieilor tratate cu agenți clasici pe bază de materiale
9 comerciale de hidrofobizare. Dezavantajul metodei constă în faptul că utilizează materiale
scumpe de tratare, care trebuie să penetreze minimum 30% din secțiunea pielii și necesită
șlefuirea suprafeței, ceea ce limitează posibilitatea utilizării pieilor cu față naturală.

11 O altă cerere internațională de brevet, **WO 96/04123**, propune utilizarea dioxidului
de siliciu pirogenic cu particule de dimensiuni nanometrice pe suprafața unor materiale ca
13 pielea sau textilele. Dezavantajul metodei constă în modificarea aspectului suprafeței pieilor,
ceea ce limitează aplicabilitatea industrială.

15 În cererea de brevet **US 20130078451 A1**, se prezintă un procedeu de realizare a
pieilor utilizate pentru acoperirea suprafețelor, tip covor, cu proprietăți antimicrobiene, de
17 rezistență la apă și la purtare, îmbunătățite, prin acoperirea suprafeței cu nanoparticule de
argint și dioxid de siliciu. Dezavantajul metodei constă în aplicarea procedurii numai pentru
19 acest sortiment de piei, ceea ce sugerează o rigidizare a suprafeței și limitează aria de
aplicare. Literatura de brevete nu semnalează aplicarea unor nanomateriale cu funcții
21 fotocatalitice care să descompună murdăria care ajunge pe suprafața pielii. Cele mai multe
brevete combină materiale siliconice, fluorosiliconice cu nanomateriale pentru creșterea
23 tensiunii superficiale și respingerea particulelor de murdărie care ar adera, efectul de
autocurățare având loc prin formarea picăturilor de apă sferice, cu capacitate de a se
25 rostogoli pe suprafața înclinată a pielii și de a antrena murdăria solubilă.

27 Brevetul **CN 101412869 B** prezintă nanopigmenți pe bază de nano dioxid de titan,
nano oxid de zinc sau nano dioxid de siliciu, și metoda de utilizare a acestora pentru
29 finisarea suprafeței pieilor naturale, prin care se obțin piei cu proprietăți antibacteriene,
rezistente la foc și la radiații UV. Metoda are dezavantajul că suprafața pieilor nu prezintă
proprietăți de autocurățare la contactul cu murdăria.

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum a fost înțeleasă din descriere,
constă în stabilirea componentelor și a proporțiilor acestora și asocierea cu etapele
33 procedurii de finisare pentru a asigura proprietăți de autocurățare fotocatalitică a suprafeței
sub influența luminii UV și vizibilă, și rezistență la transmisia căldurii și comportare la ardere
35 îmbunătățite.

37 Pieile de bovine cu proprietăți de autocurățare și rezistență la căldură/foc, conform
invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că suprafața pieilor este tratată cu
o compoziție de finisare de suprafață care cuprinde 0,01...6 g/cm² nanoparticule de dioxid
39 de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, având dimensiunea medie a particulelor de 46 nm,
determinată prin microscopie de transmisie de electroni.

41 Procedeele de finisare de suprafață a pieilor de bovine, conform invenției, constă în
aceea că, într-o primă etapă, o cantitate de 0,05...10%, raportată la cantitatea de liant, de
43 nanoparticule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu este dispersată prin
amestecare mecanică timp de 10 min, urmată de ultrasonare timp de 5 min, într-o cantitate
45 egală de polietilenglicol 600, 110 g/L pastă de pigment macro dioxid de titan, 250 g/L liant
acrilic, opțional, 0,01...15 % poliacrilat de sodiu și apă până la 1 L, după care compoziția se
47 aplică prin pulverizare în 4 straturi succesive, cu uscare intermediară și călcare la
temperatura de 110°C și presiunea de până la 196,2 N/m², urmată de aplicarea a 2 straturi
49 de finisare cu compozit de bază, uscare intermediară și finală și aplicarea a 2 straturi de lac
nitrocelulozic la o concentrație de 850 g/L și călcare finală la aceiași parametri.

RO 131878 B1

Pielele cu proprietăți de autocurățare și rezistență la căldură/foc prezintă următoarele avantaje:	1
- sunt multifuncționale, putând fi utilizate pentru realizarea de tapițerie pentru mobilă, autovehicule, avioane sau pentru încălțăminte de protecție pentru pompieri, metalurgi etc., deoarece conferă protecție la murdărire și la riscuri asociate cu focul;	3
- pentru realizarea acestora nu se utilizează compuși organici halogenați pentru ignifugare (utilizați în prezent), care nu asigură durabilitatea tratamentului, fiind volatili, toxici pentru utilizatori și cu efect de seră;	5
- sunt durabile deoarece murdăria de natură organică care aderă la suprafață se descompune sub influența luminii vizibile sau ultraviolete;	7
- permit reducerea cheltuielilor de întreținere și a poluării cu solvenți organici utilizați la curățarea chimică și la recondiționare, în special pentru sortimentele albe și de culoare deschisă cu pondere din ce în ce mai mare și care sunt cele mai vulnerabile la murdărire.	9
Pielele cu proprietăți de autocurățare și rezistență la căldură/foc sunt realizate prin acoperirea suprafeței pieilor prin procedee clasice de pulverizare cu compozite peliculogene cu conținut de nanoparticule de dioxid de titan dopate cu 10% dioxid de siliciu, în concentrație de 0,01...6 g/100 cm ² . Nanoparticulele de dioxid de titan dopate cu 10% dioxid de siliciu sunt obținute prin metoda hidrotermală, la presiune de 40 atm și temperatura de 200°C, și au o dimensiune medie a particulelor de 46 nm, determinată prin microscopie de transmisie electronică.	11
În fig. 1 sunt prezentate rezultatele testelor efectuate pentru evaluarea proprietăților de autocurățare prin pătarea suprafeței pieilor finisate cu nanoparticule de dioxid de titan dopate cu 10% dioxid de siliciu cu modele de murdărire organică reprezentate de colorant de albastru de metilen (C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S · 3H ₂ O) și pastă de pix, și prin expunere la lumina UV (A = 365 nm) cu lampa VL 204 și la lumina vizibilă cu lampa de halogen de 500 W, conform procedeelelor din literatură. Ca referințe, s-au expus în condiții identice suprafețe de piei tratate cu nanoparticule de dioxid de titan nedopate și suprafețe de piei finisate fără nanoparticule. Rezultatele prezentate în fig. 1 arată faptul că în lumina vizibilă, autocurățarea este mai rapidă decât în lumina ultraviolet, ceea ce reprezintă un avantaj important față de tratamentele realizate cu nanoparticule de dioxid de titan nedopate care au activitate fotocatalitică numai în lumina ultravioletă. Aceste proprietăți sunt un avantaj important, deoarece lumina ultravioletă reprezintă 4...6% din lumina vizibilă, astfel încât funcționalitatea efectelor de autocurățare este mult mai mare. Autocurățarea are loc într-un timp de 3 ori mai mic când pieile tratate sunt expuse la lumina vizibilă, comparativ cu pieile expuse la lumina ultravioletă. Autocurățarea în domeniul vizibil al luminii este datorată acțiunii dopantului asupra structurii electronice a nanodioxidului de titan, cu efecte asupra deplasării spre domeniul vizibil al benzilor de absorbție ale acestuia. Ca urmare, au loc reacții fotocatalitice, care generează, în prezența moleculelor de apă, specii oxidative, care descompun murdăria organică aderentă la suprafața pielii naturale. Efectele fotocatalitice ale nanodioxidului de titan pe suprafața pieilor sunt îmbunătățite prin doparea acestuia cu 10% dioxid de siliciu, comparativ cu cele ale pieilor finisate cu dioxid de titan nedopat și cu piei finisate fără nanoparticule, reprezentate în fig. 2.	13
Rezistența la căldură a fost determinată conform EN 702:2003 și a indicat un prag de transmisie a căldurii de contact la expunerea la temperatura de 250°C de 24,11 s pentru pielea tratată cu nanoparticule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, față de 21,41 s, cât s-a înregistrat pentru pielea netratată. Comportarea la ardere a fost evaluată conform metodelor descrise de SR EN ISO 15025:2006 și a indicat un timp de post incandescența de 10 s la pielea tratată, față de 250 s la pielea netratată, prin expunere la ardere timp de 10 s.	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 131878 B1

1 Procedeul de realizare a pieilor bovine cu proprietăți de autocurățare și rezistență la
căldură/foc constă în integrarea nanoparticulelor de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de
3 titan în compozitul de finisare de bază, care conține lianți acrilici, pastă de pigmenți și apă,
prin dispersia acestora cu ajutorul polietilenglicolului 600, cu sau fără poliacrilat de sodiu, și
5 prin agitare mecanică și ultrasonare. Aplicarea straturilor de acoperire se face în mod clasic,
manual, prin spreiere, sau în cabina automată de finisare, în straturi succesive, cu uscări
7 intermediare, cu formarea filmului de bază prin călcare și acoperire finală înainte de fixarea
stratului de bază, cu straturi de lac de nitroceluloză, care polimerizează final prin călcare la
9 presă.

11 Avantajele procedurii de realizare a pieilor cu proprietăți de autocurățare și
rezistență la căldură/foc sunt enumerate în continuare:

13 - este un procedeu simplu și eficient, care nu necesită operații suplimentare,
comparativ cu procedeu clasic, și permite eliminarea compușilor organici volatili de
ignifugare sau de hidrofobizare;

15 - utilizează cantități mici de nanomateriale, care conferă multifuncționalitate și
durabilitate suprafeței pieilor;

17 - procedeul utilizat nu rigidizează suprafața și nu limitează utilizarea pentru diverse
sortimente de piei, de la cele rigide până la cele moi.

19 În continuare, sunt prezentate 4 exemple de realizare a pieilor bovine cu proprietăți
de autocurățare și rezistență la căldură/foc.

21 În exemplele 1 și 2 sunt prezentate procedeele de referință, pentru finisarea pieilor
fără nanoparticule și finisarea cu nanoparticule de dioxid de titan nedopat, iar exemplele 3
23 și 4 prezintă procedeele de finisare cu nanoparticule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid
de siliciu.

25 **Exemplul 1**

Pielea bovină tăbăcită cu săruri bazice de crom și retanată clasic (cu săruri de crom,
27 și tananți sintetici) este finisată în culoare albă cu compozite polimerice pe bază de lianți
acrilici, care constituie stratul de bază, și apoi este fixată cu lacuri nitrocelulozice, conform
29 procedurii descris în continuare. Finisarea de bază constă în aplicarea unei emulsii apoase
de polimer acrilic cu o concentrație de 250 g/L, care se amestecă cu 110 g/L pastă de
31 pigment pe bază de macro dioxid de titan, apă până la 1 L și se aplică prin spreierea și
uscarea intermediară a 4 straturi, urmată de călcare la 110°C și 196,2 N/m². În continuare,
33 se aplică 2 straturi de finisaj de bază cu uscare liberă intermediară și finală. Două straturi
finale de fixare se realizează prin spreierea unui lac pe bază de nitroceluloză în concentrație
35 de 850 g/L cu uscare intermediară între straturi și călcare finală la 110°C și 196,2 N/m².

37 **Exemplul 2**

Pregătirea stratului de bază care conține nanoparticule de dioxid de titan nedopat,
cu mărimea medie de particule de 25 nm, se realizează prin amestecarea unei cantități de
39 0,05...10% (% raportate la cantitatea de liant) cu o cantitate egală cu masa nanoparticulelor
de polietilenglicol 600, 110 g/L pastă de pigment pe bază de macro dioxid de titan, apă până
41 la 1 L și 250 g/L liant acrilic, urmată de 30 min agitare mecanică și 5 min agitare prin
ultrasonare la 50/60 Hz. În continuare, modul de aplicare al finisajului este identic cu cel
43 descris la exemplul 1.

RO 131878 B1

Exemplul 3

Pregătirea stratului de bază care conține nanoparticule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, cu mărimea medie de particule de 46 nm, se realizează prin amestecarea unei cantități de 0,05...10% (% raportate la cantitatea de liant) cu o cantitate egală cu masa nanoparticulelor de polietilenglicol 600, 110 g/L pastă de pigment pe bază de macro dioxid de titan, apă până la 1 L și 250 g/L liant acrilic, urmată de 30 min agitare mecanică și 5 min agitare prin ultrasonare la 50/60 Hz. În continuare, modul de aplicare al finisajului este identic cu cel descris la exemplul 1.

Exemplul 4

Pregătirea stratului de bază care conține nanoparticule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, cu mărimea medie de particule de 46 nm, se realizează prin amestecarea unei cantități de 0,05...10% (% raportate la cantitatea de liant) cu o cantitate egală cu masa nanoparticulelor de polietilenglicol 600 și cu 0,01...15% poliacrilat de sodiu (% raportate la cantitatea de nanoparticule), 110 g/L pastă de pigment pe bază de macro dioxid de titan, apă până la 1 L și 250 g/L liant acrilic, urmată de 30 min agitare mecanică și 5 min agitare prin ultrasonare la 50/60 Hz. În continuare, modul de aplicare a finisajului este identic cu cel descris la exemplul 1.

RO 131878 B1

Revendicări

1

3

5

7

1. Piei de bovine cu proprietăți de autocurățare și rezistență la căldură/foc, **caracterizate prin aceea că** suprafața pieilor este tratată cu o compoziție de finisare de suprafață care cuprinde 0,01...6 g/cm² nanoparticule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, având dimensiunea medie a particulelor de 46 nm, determinată prin microscopie de transmisie de electroni.

9

11

13

15

17

2. Procedeu de finisare de suprafață a pieilor de bovine definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, o cantitate de 0,05...10%, raportată la cantitatea de liant, de nanoparticule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu este dispersată prin amestecare mecanică timp de 10 min, urmată de ultrasonare timp de 5 min, într-o cantitate egală de polietilenglicol 600, 110 g/L pastă de pigment macro dioxid de titan, 250 g/L liant acrilic, opțional, 0,01...15% poliacrilat de sodiu și apă până la 1 L, după care compoziția se aplică prin pulverizare în 4 straturi succesive, cu uscare intermediară și călcare la temperatura de 110°C și presiunea de până la 196,2 N/m², urmată de aplicarea a 2 straturi de finisare cu compozit de bază, uscare intermediară și finală și aplicarea a 2 straturi de lac nitrocelulozic la o concentrație de 850 g/L și călcare finală la aceiași parametri.

(51) Int.Cl.
C14C 11/00^(2006.01);
C14C 13/00^(2006.01);
C14C 9/00^(2006.01)

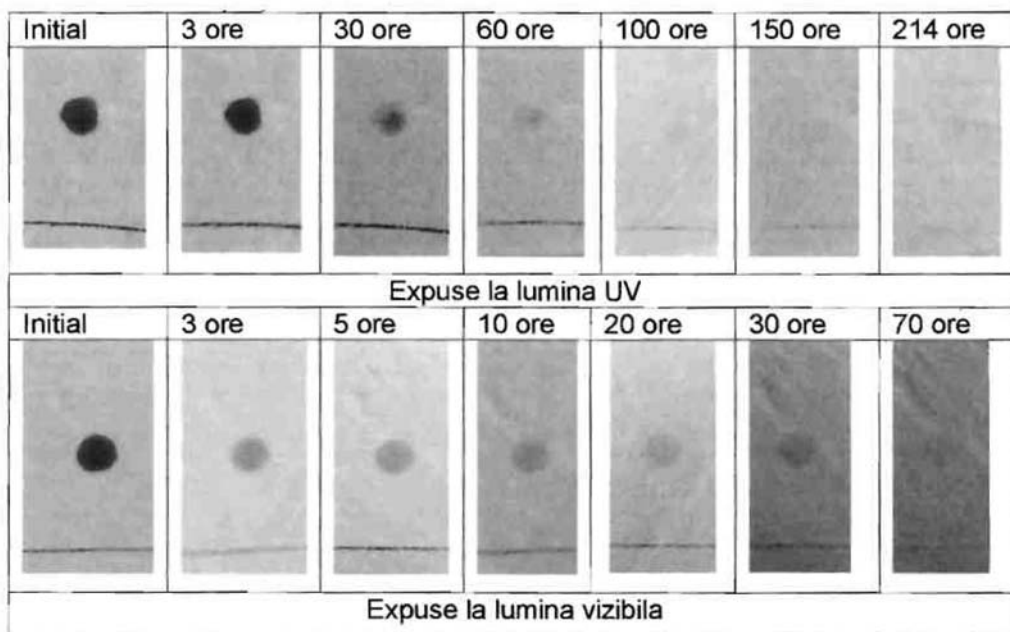


Fig. 1

(51) Int.Cl.
C14C 11/00 (2006.01);
C14C 13/00 (2006.01);
C14C 9/00 (2006.01)

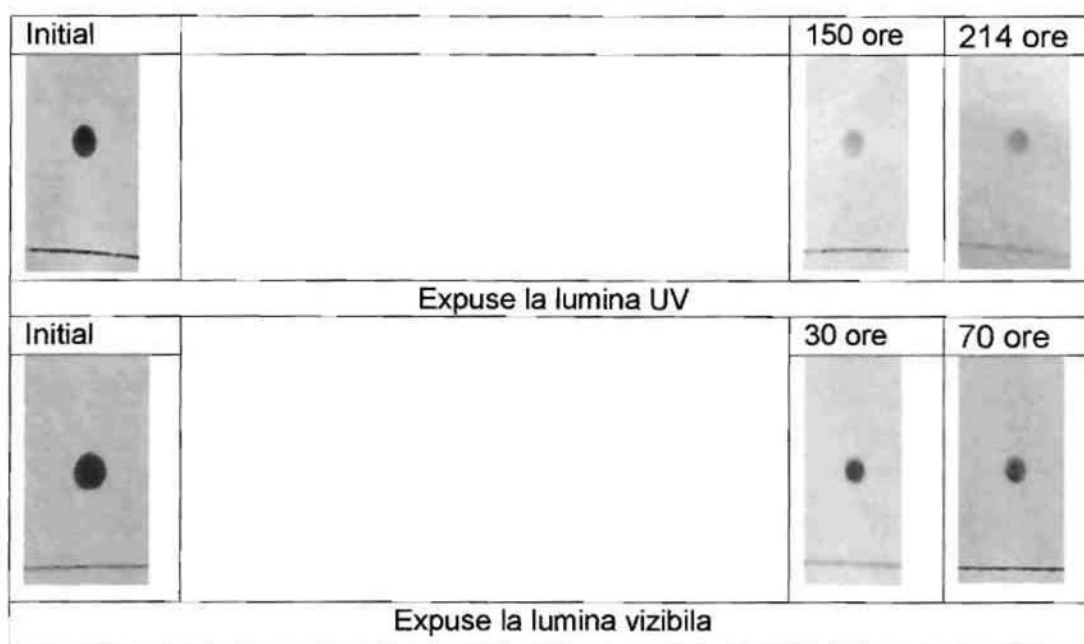


Fig. 2

