



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

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

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

(71) Solicitant:  
• **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, BUCUREȘTI, B, RO**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la piei cu proprietăți de autocurățare și rezistență la căldură/foc, și la un procedeu pentru obținerea acestora. Pieile conform invenției sunt constituite din piei naturale de bovine, tăbăcite și finisate la suprafață cu 0,01...6 g/100 cm<sup>2</sup> nanoparticule de dioxid de titan dopate cu 10% dioxid de siliciu cu dimensiunea medie a particulelor de 46 nm. Procedeu conform invenției constă în pregătirea unei compoziții de acoperire prin dispersia nanoparticulelor de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu în compozitul de

finisare de bază, conținând lianți acrilici, pastă de ciment și apă, în prezență de polietilenglicol 600, eventual poliacrilat de sodiu, urmată de agitare mecanică și ultrasonare, și aplicarea compoziției prin pulverizare în straturi succesive, cu uscare intermediară și călcare la temperatura de 110°C și presiunea de 20 Kgf, urmată de fixare cu lac nitrocelulozic, cu uscare intermediară și călcare finală.

Revendicări: 3



**Piei cu proprietati de autocuratare si rezistenta la caldura/foc  
si procedeu de obtinere a acestora**

Inventia se refera la piei cu proprietati de suprafata de autocuratare si rezistenta la caldura/foc, proprietati solicitate de articole din piele pentru tapiterie si incaltaminte de protectie si procedeul de obtinere al acestora.

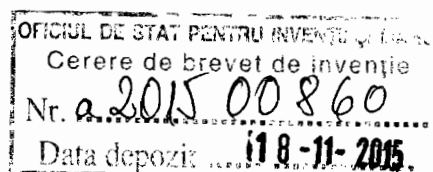
Se cunosc materiale si procedee de hidrofobizare a suprafetei pieilor, care permit ca apa si murdaria sa nu adere pe suprafata pieilor. Astfel, in brevetul **EP 1789595 A1**, se realizeaza efecte super-hidrofobice, asimilate cu proprietati de autocuratare, prin slefuirea suprafetei pieilor tratate cu agenti clasici pe baza de materiale comerciale de hidrofobizare. Dezavantajul metodei consta in faptul ca utilizeaza materiale scumpe de tratare, care trebuie sa penetreze minim 30% din sectiunea pielii si necesita slefuirea suprafetei, ceea ce limiteaza posibilitatea utilizarii pieilor cu fata naturala.

Alt brevet, **WO 96/04123**, propune utilizarea dioxidului de siliciu pirogenic sub forma nano pe suprafata unor materiale ca pielea sau textilele. Dezavantajul metodei consta in modificarea aspectului suprafetei pieilor, ceea ce limiteaza aplicabilitatea industriala.

In brevetul **US 20130078451 A1** se prezinta un procedeu de realizare a pieilor utilizate pentru acoperirea suprafetelor, tip covor, cu proprietati antimicrobiene, de rezistenta la apa si la purtare, imbunatatite, prin acoperirea suprafetei cu nano particule de argint si dioxid de siliciu. Dezavantajul metodei consta in aplicarea procedeeului numai pentru acest sortiment de piei, ceea ce sugereaza o rigidizare a suprafetei si limiteaza aria de aplicare. Literatura de brevete nu semnaleaza aplicarea unor nano materiale cu functii fotocatalitice care sa descompuna murdaria care ajunge pe suprafata pielii. Cele mai multe brevete combina materiale siliconice, fluorosiliconice cu nano materiale pentru cresterea tensiunii superficiale si respingerea particulelor de murdarie care ar adera, efectul de autocuratare avand loc prin formarea picaturilor de apa sferice, cu capacitate de a se rostogoli pe suprafata inclinata a pielii si de a antrena murdaria solubila.

Brevetul **CN 101412869 B** prezinta nano pigmenti pe baza de nano dioxid de titan, nano oxid de zinc sau nano dioxid de siliciu si procedeul de utilizare a acestora pentru finisarea suprafetei pieilor naturale, prin care se obtin piei cu proprietati antibacteriene, rezistente la foc si la radiatie UV. Brevetul are dezavantajul ca prin procedeul realizat, suprafata pieilor nu prezinta proprietati de autocuratare la contactul cu murdaria.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia se refera la piei naturale cu proprietati de autocuratare fotocatalitica a suprafetei, sub influenta luminii UV si vizibila, cu rezistenta la transmisia caldurii si comportare la ardere imbunatatita si procedeul de obtinere a acestora.



Pieile cu proprietati de autocuratare si rezistenta la caldura/foc prezinta urmatoarele avantaje:


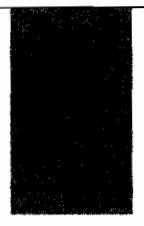
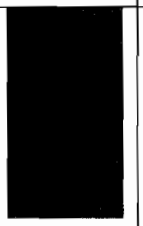


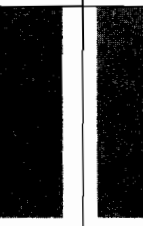

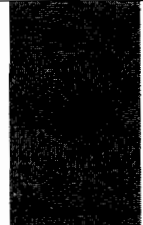
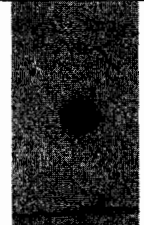
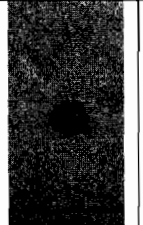


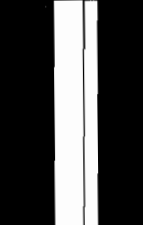
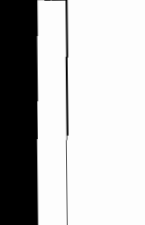
- Sunt multifunctionale, putand fi utilizate pentru realizarea de tapiterie pentru mobila, autovehicule, avioane sau pentru incaltaminte de protectie pentru pompieri, metalurgi etc, deoarece confera protectie la murdarire si la riscuri asociate cu focul;
- Pentru realizarea acestora nu se utilizeaza compusi organici halogenati pentru ignifugare (utilizati in prezent), care nu asigura durabilitatea tratamentului, fiind volatili, toxici pentru utilizatori si cu efect de sera;
- Sunt mai durabile deoarece murdaria de natura organica care adera la suprafata se descompune sub influenta luminii vizibile sau ultraviolete, proprietate nepatentata pana in prezent pentru piei naturale;
- Permit reducerea cheltuielilor de intretinere si a poluarii cu solventi organici utilizati la curatarea chimica si la reconditionare, in special pentru sortimentele albe si de culoare deschisa cu pondere din ce in ce mai mare si care sunt cele mai vulnerabile la murdarire.

Pieile cu proprietati de autocuratare si rezistenta la caldura/foc sunt realizate prin acoperirea suprafetei pieilor prin procedee clasice de spreiere cu compozite peliculogene cu continut de nano particule de dioxid de titan dopate cu 10% dioxid de siliciu, in concentratie de 0,01-6 g/100cm<sup>2</sup>. Nano particulele de dioxid de titan dopate cu 10% dioxid de siliciu sunt obtinute prin metoda hidrotermala, la presiune de 40 atmosfere si temperatura de 200<sup>0</sup>C si au o dimensiune medie a particulelor de 46 nm, determinata prin microscopie de transmisie electronica.

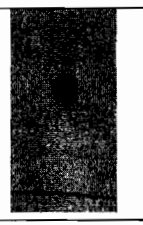
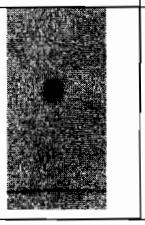

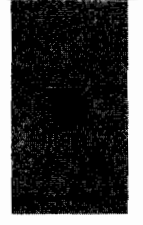
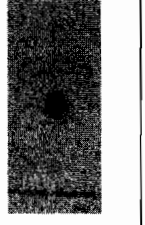

Proprietatile de autocuratare au fost evaluate prin patarea suprafetei pieilor finisate cu nano particule de dioxid de titan dopate cu 10% dioxid de siliciu cu modele de murdarie organica reprezentate de colorant de albastru de metilen (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S·3H<sub>2</sub>O) si pasta de pix si prin expunere la lumina UV ( $\lambda = 365$  nm) cu lampa VL 204 si la lumina vizibila cu lampa de halogen de 500W, conform procedeelelor din literatura. Ca referinte s-au expus in conditii identice suprafete de piei tratate cu nano particule de dioxid de titan nedopate si suprafete de piei finisate fara nano particule. Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 1 si arata faptul ca in lumina vizibila, autocuratarea este mai rapida decat in lumina ultraviolet, ceea ce reprezinta un avantaj important fata de tratamentele realizate cu nano particule de dioxid de titan nedopate care au activitate fotocatalitica numai in lumina ultravioleta. Aceste proprietati sunt un avantaj important, deoarece lumina ultravioleta reprezinta 4-6% din lumina vizibila, astfel incat functionalitatea efectelor de autocuratare este mult mai mare. Autocuratarea are loc intr-un timp de 3 ori mai mic cand pieile tratate sunt expuse la lumina vizibila, comparativ cu pieile expuse la lumina ultravioleta (Tabel 1). Autocuratarea in domeniul vizibil al luminii este datorata actiunii dopantului asupra structurii electronice a

nano dioxidului de titan, cu efecte asupra deplasarii spre domeniul vizibil al benzilor de absorbtie ale acestuia. Ca urmare, au loc reactii fotocatalitice, care genereaza in prezenta moleculelor de apa, specii oxidative, care descompun murdaria organica aderenta la suprafata pielii naturale. Efectele fotocatalitice ale nano dioxidului de titan pe suprafata pieilor sunt imbunatatite prin doparea acestuia cu 10% dioxid de siliciu, comparativ cu cele ale pieilor finisate cu dioxid de titan nedopat si cu piele finisate fara nano particule (Tabelul 2).

Tabel 1-Piei bovine tratate la suprafata cu nanoparticule de dioxid de titan dopate cu 10% dioxid de siliciu cu proprietati de autocuratare sub influenta luminii UV si vizibile.

Initial	3 ore	30 ore	60 ore	100 ore	150 ore	214 ore
						
Expuse la lumina UV						
Initial	3 ore	5 ore	10 ore	20 ore	30 ore	70 ore
						
Expuse la lumina vizibila						

Tabel 2-Piei bovine finisate clasic la suprafata si expuse la lumina UV si vizibila.

Initial		150 ore	214 ore
			
Expuse la lumina UV			
Initial		30 ore	70 ore
			
Expuse la lumina vizibila			

Rezistentă 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 secunde pentru pielea tratată cu nano particule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, față de 21,41 secunde, 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 incandescență de 10 secunde la pielea tratată, față de 250 de secunde la pielea netratată, prin expunere la ardere timp de 10 secunde.

Procedeele de realizare a pieilor bovine cu proprietăți de autocurățare și rezistență la căldură/foc constă în integrarea nano particulelor de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de titan în compozitul de finisare de bază, care conține lianți acrilici, pasta de pigmenți și apă, prin dispersia acestora cu ajutorul polietilenglicolului 600, cu sau fără poli-acrilat de sodiu și 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 intermediare, cu formarea filmului de bază prin calcare și acoperire finală înainte de fixarea stratului de bază, cu straturi de lac de nitroceluloză, care polimerizează final prin calcare la presă.

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

- Este un procedeu simplu și eficient, care nu necesită operații suplimentare, comparativ cu procedeele clasice și permite eliminarea compuşilor organici volatili de ignifugare sau de hidrofobizare;

- Utilizează cantități mici de nano materiale, care conferă multifuncționalitate și durabilitate suprafeței pieilor;

- Procedeele utilizate nu rigidizează suprafața și nu limitează utilizarea pentru diverse sortimente de piei, de la cele rigide până la cele moi;

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

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

#### Exemplul 1

Pielea bovină tabacită cu săruri bazice de crom și retanată clasic (cu săruri de crom, și tananți sintetici) este finisată în culoare albă cu compozite polimerice pe bază de lianți acrilici, care constituie stratul de bază și apoi fixată cu lacuri nitrocelulozice, conform

procedului descris in continuare. Finisarea de baza consta in aplicarea unei emulsii apoase de polimer acrilic cu o concentratie de 250 g/L, care se amesteca cu 110 g/L pasta de pigment pe baza de macro dioxid de titan, apa pana la 1L si se aplica prin spreierea si uscarea intermediara a 4 straturi, urmata de calcare la 110<sup>0</sup>C si 20 kgf. In continuare se aplica 2 straturi de finisaj de baza cu uscare libera intermediara si finala. Doua straturi finale de fixare se realizeaza prin spreierea unui lac pe baza de nitroceluloza in concentratie de 850 g/L cu uscare intermediara intre straturi si calcare finala la 110<sup>0</sup>C si 20 kgf.

#### Exemplul 2

Pregatirea stratului de baza care contine nano particule de dioxid de titan nedopat, cu marimea medie de particule de 25 nm, se realizeaza prin amestecarea unei cantitati de 0,05-10% (%raportate la cantitatea de liant) cu o cantitate egala cu masa nano particulelor de polietilenglicol 600, 110 g/L pasta de pigment pe baza de macro dioxid de titan, apa pana la 1L si 250 g/L liant acrilic, urmata de 30 minute agitare mecanica si 5 minute agitare prin ultrasonare la 50/60 Hz. In continuare, modul de aplicare al finisajului este identic cu cel descris la Exemplul 1.

#### Exemplul 3:

Pregatirea stratului de baza care contine nano particule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, cu marimea medie de particule de 46 nm, se realizeaza prin amestecarea unei cantitati de 0,05-10% (% raportate la cantitatea de liant) cu o cantitate egala cu masa nano particulelor de polietilenglicol 600, 110 g/L pasta de pigment pe baza de macro dioxid de titan, apa pana la 1L si 250 g/L liant acrilic, urmata de 30 minute agitare mecanica si 5 minute agitare prin ultrasonare la 50/60 Hz. In continuare, modul de aplicare al finisajului este identic cu cel descris la Exemplul 1.

#### Exemplul 4:

Pregatirea stratului de baza care contine nano particule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, cu marimea medie de particule de 46 nm, se realizeaza prin amestecarea unei cantitati de 0,05-10% (% raportate la cantitatea de liant) cu o cantitate egala cu masa nano particulelor de polietilenglicol 600 si cu 0,01-15% poliacrilat de sodiu (% raportate la cantitatea de nano particule), 110 g/L pasta de pigment pe baza de macro dioxid de titan, apa pana la 1L si 250 g/L liant acrilic, urmata de 30 minute agitare mecanica si 5 minute agitare prin ultrasonare la 50/60 Hz. In continuare, modul de aplicare a finisajului este identic cu cel descris la Exemplul 1.

## Revendicari

1. Piei bovine cu proprietati de autocuratare, rezistente la caldura/foc, **caracterizate prin aceea** ca suprafata pieilor este acoperita cu 0,01-6 g/100cm<sup>2</sup> nano particule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, cu marimea medie a particulelor de 46 nm si care prezinta proprietati de descompunere fotocatalitica a murdariei organice sub influenta luminii UV si vizibile, rezistenta la transmisia caldurii si timp de post incandescenta imbunatatite, comparativ cu pielea finisata fara nano particule.
2. Procedeu de realizare a pieilor cu proprietati de autocuratare si rezistenta la caldura/foc **caracterizat prin aceea ca** la finisarea suprafetei pieilor se introduc 0,05-10% (% raportate la cantitatea de liant) nano particule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, cu marimea medie a particulelor de 46 nm, in stratul de baza, prin amestecare mecanica timp de 10 minute, urmata de 5 minute de ultrasonare, cu cantitati egale de polietilenglicol 600, 110 g/L pasta de pigment de macro dioxid de titan, apa pana la 1L si 250 g/L liant acrilic, care se aplica prin spreiere in 4 straturi succesive, cu uscare intermediara si calcare finala la 110<sup>0</sup>C si 20 kgf, urmate de 2 straturi de finisaj de baza cu uscare libera intermediara si finala si fixarea cu 2 straturi de emulsie de lac de nitroceluloza cu concentratia de 850 g/L si calcare finala la aceeasi parametri.
3. Procedeu de realizare a pieilor cu proprietati de autocuratare si rezistenta la caldura/foc **caracterizat prin aceea ca** la finisarea suprafetei pieilor se introduc 0,05-10% (% raportate la cantitatea de liant) nano particule de dioxid de titan dopat cu 10% dioxid de siliciu, cu marimea medie a particulelor de 46 nm, in stratul de baza, prin amestecare mecanica timp de 10 minute, urmata de 5 minute de ultrasonare, cu cantitati egale de polietilenglicol 600, 0,01-15% poliacrilat de sodiu, 110 g/L pasta de pigment de macro dioxid de titan, apa pana la 1L si 250 g/L liant acrilic, care se aplica prin spreiere in 4 straturi succesive, cu uscare intermediara si calcare finala la 110<sup>0</sup>C si 20 kgf, urmate de 2 straturi de finisaj de baza cu uscare libera intermediara si finala si fixarea cu 2 straturi de emulsie de lac de nitroceluloza cu concentratia de 850 g/L si calcare finala la aceeasi parametri.