



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00966**

(22) Data de depozit: **22/11/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2019 BOPI nr. **5/2019**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,
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, AP. 53, ET. 6, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CALIN MANUELA, STR.GRIGORE MOISIL
NR.3, BL.7, SC.1, AP.55, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTINESCU CRISTINA ANA,
STR.MIHAIL SEBASTIAN NR.110, BL.V86,
SC.2, AP.68, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **REBLEANU DANIELA, STR.ACVILEI
NR.16M/3, AP.3, SAT ROȘU,
COMUNA CHIAJNA, IF, RO;**
• **TONEA STOICA, STR.DRUMUL SĂRII
NR.11-17, BL.D, AP.55, SC.D, BUCUREȘTI,
B, RO**

(54) **PIEI CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE
ȘI DE AUTOCURĂȚARE, ȘI PROCEDU DE OBTINERE
A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor piei de bovine sau ovine cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare. Procedeu, conform invenției, constă în acoperirea suprafeței pieilor la finisare cu un strat de bază format prin amestecarea mecanică timp de 10 min, și 5 min de ultrasonare cu 0,001...8 g/l poli-acrilat de sodiu, a particulelor de dioxid de titan dopate cu azot și electrodepuneri de nanoargint cu lianți acrilici,

pastă de pigmenți și apă, urmată de aplicarea compozitului prin pulverizare în 2 straturi succesive, cu uscare intermediară, urmate de 2 straturi de finisaj și fixarea cu 2 straturi de emulsie de lac nitrocelulozic, și călcare finală la temperatura de 110°C și presiunea de 120 kgf/cm².

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).



24

**PIEI CU PROPRIETATI ANTIMICROBIENE SI DE AUTOCURATARE SI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTORA**

Inventia se refera la piei cu proprietati antimicrobiene si de autocuratare, proprietati de interes pentru articole din piele pentru captuseli de incaltaminte, tapiterie mobila, tapiterie pentru automobile sau avioane, articole de imbracaminte din piele naturala si procedeul de obtinere al acestora.

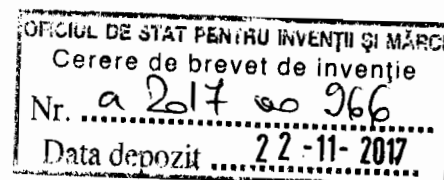
Se cunosc produse chimice organice pentru tratarea pieilor naturale in vederea limitarii atacului bacteriilor si fungilor in stadii intermediare de prelucrare a acestora, dar care prezinta potential de poluare a efluentilor si care sunt volatile. Tratamentele finale ale pieilor naturale in vederea conferirii unor proprietati de rezistenta la murdarire au in vedere utilizarea unor polimeri peliculogeni, aditivi siliconici sau copolimeri fluorinati [US 20130184400 A1] care permit structurarea suprafetei pieilor astfel incat sa devina hidrofoba sau oleofoba. Compusii fluorinati desi sunt foarte eficienti, prezinta o serie de limitari datorita costului ridicat si impactului negativ asupra mediului.

Se cunosc procedee de realizare a pieilor decorative care utilizeaza o nanopudra formata din SiO₂ de dimensiuni micrometrice si nanoparticule de argint integrate in pigmentii de acoperire [US 20130078451 A1]. Pieile decorative, conform inventiei, prezinta rezistenta la purtare, la apa si proprietati antibacteriene.

Blanuri naturale cu proprietati antimicrobiene au fost obtinute prin tratamente in mediu apos cu nanoparticule de argint sintetizate chimic si dispersate in poliuretani in solutie apoasa [RO 127655 B1]. In alt brevet [RO127959 B1] sunt prezentate proprietatile de autocuratare si de rezistenta la fungi a suprafetei pieilor sau blanurilor ovine tratate la suprafata cu compozite peliculogene de baza si de fixare aditivata cu nanoparticule de argint depuse pe nano dioxid de titan si expuse la radiatie UV.

Alte brevete prezinta combinatii de materiale si nanomateriale cu proprietati de autocuratare pe baza de silanol, carbinol, metale si nanoparticule de dioxid de siliciu, dioxid de titan, nano argint sau nanodioxid de argint care se aplica in ultimul strat de finisare a unor suprafete metalice sau polimerice pentru componente utilizate in industria de automobile sau pentru uz casnic [US 20090263586 A1]. Aplicarea compozitiei se face printr-o combinatie de tehnici de depunere cu cilindri, cu cutitul sau prin spreiere si prezinta proprietati de autocuratare chiar si la intuneric.

Conform brevetului [CN 102199396 A], prezenta nano argintului in concentratii de 0,1-0,3% asigura unor compozitii pe baza de tetraetoxisilan si polimeri de hidrofobizare care se aplica pe articole decorative, sanitare si pentru constructii, proprietati de antimicrobiene si de autocuratare.



Brevetul [CN 104017398 A] descrie o compozitie apoasa de acoperire cu proprietati de autocuratare pentru vopsele, formata prin modificarea nano dioxidului de titan prin dispersia acestuia in monomer de vinil, obtinerea unei structuri polimer/nano TiO₂- latex core-shell care este amestecata apoi cu dioxid de siliciu modificat, agenti de umectare si acceleratori de polimerizare. Proprietatile de autocuratare sunt atribuite suprafetei superhidrofile generate de reactii fotocatalitice sub influenta radiatiei UV si au fost evaluate prin masurarea unghiului de contact in conditii dinamice si prin descompunerea colorantului albastru de metilen. In brevetul [CN 103666246 A] este descrisa o compozitie pentru vopsele cu continut de 0.1 to 0.2% nano dioxid de titan si care permite obtinerea unor straturi transparente, superhidrofilice, fotocatalitice sub actiunea luminii naturale, care prezinta proprietati de autocuratare pentru petele grase.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia se refera la piei naturale cu proprietati antimicrobiene (antibacteriene si antifungice) si de autocuratare (descompunerea petelor de colorant Orange II, Albastru de metilen, pasta de pix) sub influenta luminii vizibile si procedeu de obtinere a acestora prin utilizarea nanoparticulelor de dioxid de titan dopate cu azot si care prezinta depuneri electrochimice de nano argint pe suprafata.

Pielele cu proprietati antimicrobiene si de autocuratare prezinta urmatoarele avantaje:

- Sunt multifunctionale deoarece prezinta proprietati de rezistenta la actiunea bacteriilor, fungilor si de autocuratare sub influenta luminii vizibile;
- Proprietatile antimicrobiene sunt necesare articolelor de incaltaminte destinate persoanelor cu afectiuni ale piciorului, pentru persoane sanatoase, sportivi, asigura protectie antimicrobiana pentru incaltaminte de protectie, tapiteria de mobila, pentru tapiterie pentru automobile sau pentru tapiteria din avioane si pentru articole de imbracaminte din piele care vin in contact direct cu pielea umana etc;
- Proprietatile de autocuratare sunt necesare articolelor din piele de culoare alba si deschisa pentru care tratamentele de intretinere (curatare chimica, refinisare) sunt necesare mai frecvent decat pentru articolele vopsite in culori medii si inchise;
- Proprietatile de autocuratare permit cresterea durabilitatii articolelor de piele si confortul consumatorilor, permit reducerea poluarii cu solventi de curatare si materiile de reconditionare;
- Nanomaterialele si cantitatile utilizate pentru prelucrarea pieilor nu prezinta citotoxicitate, conform testarilor efectuate pe celule umane de piele si plaman (linia de keratinocite HaCaT si linia de celule epiteliale din plaman A549);
- S-a stabilit ca nanoparticulele utilizate nu produc citotoxicitate pentru celulele de piele pentru concentratii pana la 800 µg/ml si pentru celule de plaman pana la

concentratii de 1000 µg/ml, ceea ce asigura o plaja larga de aplicatii in conditii de siguranta;

- Testele de rezistenta a suprafetei pieilor la frecare uscata, umeda si cu solutie de transpiratie si analiza prin microscopie SEM-EDX au indicat o buna ancorare a nanoparticulelor si o levigare in proportie de maxim 40% si in concentratii sub limita de citotoxicitate;
- Procesul de prelucrare a pieilor asigura imersarea nanoparticulelor in compozite polimerice care apoi sunt fixate cu lacuri nitrocelulozice si astfel nu vin in contact direct cu pielea umana.

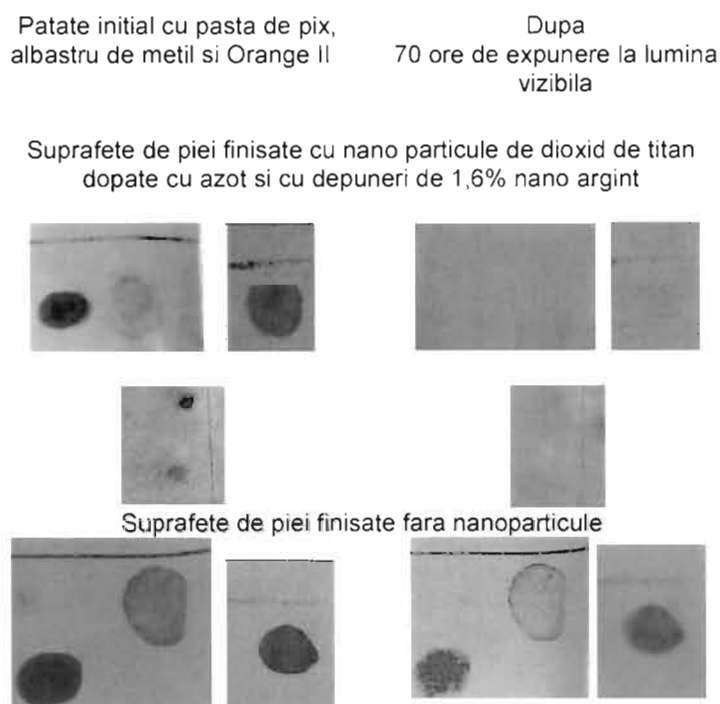
Pieile cu proprietati antimicrobiene si de autocuratare sunt realizate prin utilizarea nanoparticulelor de nano dioxid de titan dopate cu azot si care prezinta depuneri electrochimice de 1,6% nano argint pe suprafata. Electrodepunerea nano argintului pe suprafata nano dioxidului de titan dopat cu azot asigura o crestere a absorbantei cu 240% si o deplasare a absorbantei nano dioxidului de titan dopat cu azot in domeniu vizibil, cu efecte atat antimicrobiene cat si de autocuratare superioare nanoparticulelor de dioxid de titan nedopate sau dopate cu cantitati mai mici de nano argint. Dimensiunea nanoparticulelor de dioxid de titan dopat cu azot si cu electrodepuneri de nanoparticule de argint in proportie de 1,6% este de 30 nm (conform masuratorilor prin TEM), au forma sferica (conform analizelor prin SEM-EDX) si formeaza dispersii apoase stabile (potential Zeta de - 47,4 mV), cu dimensiunea medie de 50 nm.

Pieile cu proprietati de antimicrobiene si de autocuratare 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 azot si cu electrodepuneri de 1,6% nano argint, in concentratie de 0,01-8 g/L din volumul compozitului de finisare de baza. Nano particulele de dioxid de titan dopate cu azot si cu electrodepuneri de 1,6% nano argint sunt obtinute prin metoda electrochimica [RO 125498 B1], prin solubilizarea anodica a unor electrozi de Ag in dispersie de nanoparticule de dioxid de titan dopat cu azot cu dimensiunea particulei de 20 nm. Proprietatile fotocatalitice ale nano particulelor de dioxid de titan dopate cu azot si cu depuneri de nano argint au fost verificate prin interactiunea cu solutii de colorant Orange II ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) si expunere la lumina vizibila timp de 30 minute si inregistrarea spectrelor UV-Vis ($\lambda_{max} = 483$ nm).

Proprietatile de autocuratare au fost evaluate prin patarea suprafetei pieilor finisate cu nano particule de dioxid de titan dopate cu azot si cu depuneri de nano argint cu pete organice reprezentate de coloranti de albastru de metilen ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$), Orange II ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) si pasta de pix si prin prin expunere la lumina vizibila cu lampa de halogen de 500W, conform procedeelelor din literatura. Ca referinte s-au expus in conditii

identice suprafete de piei finisate fara nano particule. Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 1 si arata faptul ca autocuratarea are loc sub influenta luminii vizibile, comparativ cu probele martor, fara nanoparticule, ceea ce reprezinta un avantaj important pentru consumatori.

Tabel 1-Autocuratarea suprafetei pieilor tratate cu nano particule de dioxid de titan dopate cu azot si cu electrodepuneri de 1,6% nano argint si expuse la lumina vizibila, comparativ cu cele netratate



Rezistenta suprafetei pieilor la bacterii si fungi a fost evaluata prin teste de sensibilitate (EN ISO 20645) a tulpinilor de *Escherichia coli* ATCC 2592, *Escherichia coli* ATCC si prin metoda absorbtiei (ISO 20743) prin inoculare directa cu *Candida albicans* ATCC 26790, si *Candida albicans* 1760. Reducerea coloniilor viabile de fungi a fost de 100% ceea ce indica un efect de sterilizare, in timp ce suprafata mediului cu bacterii aflata in contact cu pielea tratata cu nanoparticule a fost clara demonstrand sensibilitate la bacteriile testate.

Procedeeul de realizare a pieilor bovine cu proprietati antimicrobiene si de autocuratare consta in integrarea nanoparticulelor de dioxid de titan dopate cu azot si cu depuneri de nanoargint in compozitul de finisare de baza, care contine lianti acrilici, pasta de pigmenti si apa, prin dispersia acestora prin agitare mecanica si ultrasonare in prezenta poliacrilatului de sodiu. Aplicarea straturilor de acoperire se face in mod clasic, manual, prin spreiere, sau in cabina automata de finisare, in straturi succesive, cu uscare intermediare, calcare la temperatura si presiune, cu formarea filmului de baza si acoperire

finala inainte de fixarea stratului de baza, cu straturi de lac pe baza de nitroceluloza, care polimerizeaza final prin calcare la presa.

Avantajele procedeeului de realizare a pieilor cu proprietati antimicrobiene si de autocuratare sunt prezentate in continuare:

-Este un procedeu simplu si eficient, care nu necesita operatii suplimentare, comparativ cu procedeuul clasic si nu necesita utilizarea de biocizi organici sau polimeri peliculozogeni speciali;

- Utilizeaza cantitati mici de nano materiale, care confera multifunctionalitate si durabilitate proprietatilor suprafetei pieilor;

- Procedeuul utilizat nu rigidizeaza suprafata si nu limiteaza utilizarea pentru diverse sortimente de piei, de la cele rigide pana la cele moi;

-Proprietatile antimicrobiene si de autocuratare prin efecte fotocatalitice sub actiunea luminii vizibile maresc functionalitatea articolelor din piele si protejeaza suplimentar utilizatorii de articole din piele.

In continuare se prezinta 1 exemplu de realizare a pieilor cu proprietati antimicrobiene si de autocuratare sub influenta luminii vizibile si 1 exemplu de realizare a pieilor martor.

Exemplul 1

Pielea bovina sau ovina tabacita cu saruri bazice de crom sau tabacita ecologic (cu tananti pe baza de aldehida glutarica si sintani) si retanata clasic (cu saruri de crom, si tananti sintetici) este finisata cu compozite polimerice pe baza de lianti acrilici compacti si paste de pigmenti aditivati cu nanoparticule antimicrobiene si fotocatalitice, care constituie stratul de baza si apoi fixata cu lacuri nitrocelulozice, conform procedeeului descris in continuare. Pregatirea stratului de baza care contine nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot si cu 1,6% depuneri de nano argint, cu marimea medie de particule de 30 nm, se realizeaza prin amestecarea unei cantitati de 0,01-8 g/L nanoparticule cu 0,001-8 g/L poliacrilat de sodiu, 110 g/L pasta de pigment, 250 g/L liant acrilic si apa pana la 1L urmata de 30 minute agitare mecanica si 5 minute agitare prin ultrasonare la 50 Hz. Finisarea de baza consta in aplicarea compozitului de baza prin spreierea si uscarea intermediara a 2 straturi, urmata de calcare la 100⁰C si presiune de 120 kgf/cm². 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 110⁰C si 120 kgf/cm².

Exemplul 2

Pielea bovina sau ovina tabacita cu saruri bazice de crom sau tabacita ecologic (cu tananti pe baza de aldehida glutarica si sintani) si retanata clasic (cu saruri de crom, si tananti sintetici) este finisata cu compozite polimerice pe baza de lianti acrilici compacti si paste de pigmenti, care constituie stratul de baza si apoi fixata cu lacuri nitrocelulozice, conform procedurii descris in continuare. Se realizeaza stratul de baza prin amestecarea aceleasi cantitati de poliacrilat de sodiu ca in Exemplul 1, 110 g/L pasta de pigment, apa pana la 1L si 250 g/L liant acrilic. Finisarea de baza consta in aplicarea compozitului de baza prin spreierea si uscarea intermediara a 2 straturi, urmata de calcare la 100⁰C si presiune de 120 kgf/cm². 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 110⁰C si 120 kgf/cm².

Revendicari

1. Piei bovine sau ovine cu proprietati antimicrobiene si de autocuratare, **caracterizate prin aceea** ca suprafata pieilor este acoperita cu 0,01-8 g/L nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot si cu 1,6% electrodepuneri de nano argint, cu marimea medie a particulelor de 30 nm, cu citotoxicitate redusa si care prezinta proprietati de descompunere fotocatalitica a murdariei organice sub influenta luminii vizibile, este rezistenta la bacterii si fungi, comparativ cu pielea finisata fara nano particule.
2. Procedeu de realizare a pieilor naturale cu proprietati antimicrobiene si de autocuratare **caracterizat prin aceea ca** la finisarea suprafetei pieilor se introduc 0,01-8 g/L nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot si cu 1,6% electrodepuneri de nano argint, cu marimea medie a particulelor de 30 nm, in stratul de baza, prin amestecare mecanica timp de 10 minute, urmata de 5 minute de ultrasonare, cu 0,001-8 g/L de poliacrilat de sodiu, 110 g/L pasta de pigment, 250 g/L liant acrilic si apa pana la 1L, care se aplica prin spreiere in 2 straturi succesive, cu uscare intermediara si calcare finala la 100°C si 120 kgf/cm², 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 110°C si 120 kgf/cm².