



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2023** BOPI nr. **4/2023**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 131878 B1; RO 127959 B1; C. GAIDAU, A. PETICA, M. IGNAT, O. IORDACHE, L. DITU, M. IONESCU, "ENHANCED PHOOCATALYSTS BASED ON Ag-TiO₂ AND Ag-N-TiO₂ NANOPARTICLES FOR MULTIFUNCTIONAL LEATHER SURFACE COATING", OPEN CHEM, VOL. 14, PP. 383-392, 2016

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



RO 133342 B1

1 Invenția se referă la piei cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare, proprietăți
de interes pentru articole din piele pentru căptușeli de încălțăminte, tapițerie mobilă, tapițerie
3 pentru automobile sau avioane, articole de îmbrăcăminte din piele naturală și procedeul de
obținere al acestora.

5 Se cunosc produse chimice organice pentru tratarea pieilor naturale în vederea
limitării atacului bacteriilor și fungilor în stadii intermediare de prelucrare a acestora, dar care
7 prezintă potențial de poluare a efluenților și care sunt volatile. Tratamentele finale ale pieilor
naturale în vederea conferirii unor proprietăți de rezistență la murdărire au în vedere utiliza-
9 rea unor polimeri peliculogeni, aditivi siliconici sau copolimeri fluorinați [US 20130184400 A1]
care permit structurarea suprafeței pieilor astfel încât să devină hidrofobă sau oleofobă.
11 Compușii fluorinați deși sunt foarte eficienți, prezintă o serie de limitări datorită costului ridicat
și impactului negativ asupra mediului.

13 Se cunosc procedee de realizare a pieilor decorative care utilizează o nanopudră
formată din SiO₂ de dimensiuni micrometrice și nanoparticule de argint integrate în pigmenții
15 de acoperire [US 20130078451 A1].

17 Pieile decorative, conform invenției, prezintă rezistență la purtare, la apă și proprietăți
antibacteriene.

19 Blănuri naturale cu proprietăți antimicrobiene au fost obținute prin tratamente în
mediu apos cu nanoparticule de argint sintetizate chimic și dispersate în poliuretani în soluție
21 apoasă [RO 127655 B1]. În alt brevet [RO 127959 B1] sunt prezentate proprietățile de
autocurățare și de rezistență la fungi a suprafeței pieilor sau blănurilor ovine tratate la supra-
față cu compozite peliculogene de bază și de fixare aditivă cu nanoparticule de argint
23 depusă pe nanodioxid de titan și expuse la radiație UV.

25 Alte brevete prezintă combinații de materiale și nanomateriale cu proprietăți de
autocurățare pe bază de silanol, carbinol, metale și nanoparticule de dioxid de siliciu, dioxid
de titan, nanoargint sau nanodioxid de argint care se aplică în ultimul strat de finisare a unor
27 suprafețe metalice sau polimerice pentru componente utilizate în industria de automobile sau
pentru uz casnic [US 20090263586 A1]. Aplicarea compoziției se face printr-o combinație
29 de tehnici de depunere cu cilindri, cu cuțitul sau prin spreiere și prezintă proprietăți de auto-
curățare chiar și la intuneric.

31 Conform cererii de brevet [CN 102199396 A], prezența nanoargintului în concentrații
de 0,1...0,3% asigură unor compoziții pe bază de tetraetoxisilan și polimeri de hidrofobizare
33 care se aplică pe articole decorative, sanitare și pentru construcții, proprietăți de antimicro-
biene și de autocurățare.

35 Documentul de brevet [CN 104017398 A] descrie o compoziție apoasă de acoperire
cu proprietăți de autocurățare pentru vopsele, formată prin modificarea nanodioxidului de
37 titan prin dispersia acestuia în monomer de vinil, obținerea unei structuri polimer/nano TiO₂-
latex core-shell care este amestecată apoi cu dioxid de siliciu modificat, agenți de umectare
39 și acceleratori de polimerizare. Proprietățile de autocurățare sunt atribuite suprafeței
superhidrofile generate de reacții fotocatalitice sub influența radiației UV și au fost evaluate
41 prin măsurarea unghiului de contact în condiții dinamice și prin descompunerea colorantului
albastru de metilen. În documentul de brevet [CN 103666246 A] este descrisă o compoziție
43 pentru vopsele cu conținut de 0,1...0,2% nanodioxid de titan și care permite obținerea unor
straturi transparente, superhidrofile, fotocatalitice sub acțiunea luminii naturale, care
45 prezintă proprietăți de autocurățare pentru petele grase.

47 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, o reprezintă obținerea unor piei de ovine
sau bovine cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare.

RO 133342 B1

Pieile de bovine sau ovine cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că, suprafața pieilor este acoperită cu nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot și cu electrodepuneri de nano argint, cu mărimea medie a particulelor de 30 nm, cu citotoxicitate redusă și prezintă proprietăți de descompunere fotocatalitică a murdăriei organice sub influența luminii vizibile. Procedul de obținere a pieilor naturale cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare, constă în: la finisarea suprafeței pieilor se introduc 0,01...8 g/L nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot și cu 1,6% electrodepuneri de nanoargint, cu mărimea medie a particulelor de 30 nm, în stratul de bază, prin amestecare mecanică timp de 10 min, urmată de 5 min de ultrasonare, cu 0,001...8 g/L de poliacrilat de sodiu, 110 g/L pastă de pigment, 250 g/L liant acrilic și apă până la 1 L, care se aplică prin spreiere în 2 straturi succesive, cu uscare intermediară și calcare finală la 100°C și 120 kgf/cm ² , urmate de 2 straturi de finisaj de bază cu uscare liberă intermediară și finală și fixarea cu 2 straturi de emulsie de lac de nitroceluloză cu concentrația de 850 g/L și călcare finală la 110°C și 120 kgf/cm ² .	1
Pieile cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare prezintă următoarele avantaje:	15
- sunt multifuncționale deoarece prezintă proprietăți de rezistență la acțiunea bacteriilor, fungilor și de autocurățare sub influența luminii vizibile;	17
- proprietățile antimicrobiene sunt necesare articolelor de încălțăminte destinate persoanelor cu afecțiuni ale piciorului, pentru persoane sănătoase, sportivi, asigură protecție antimicrobiană pentru încălțăminte de protecție, tapițeria de mobilă, pentru tapițerie pentru automobile sau pentru tapițeria din avioane și pentru articole de îmbrăcăminte din piele care vin în contact direct cu pielea umană etc;	19
- proprietățile de autocurățare sunt necesare articolelor din piele de culoare albă și deschisă pentru care tratamentele de întreținere (curățare chimică, refinisare) sunt necesare mai frecvent decât pentru articolele vopsite în culori medii și închise;	21
- proprietățile de autocurățare permit creșterea durabilității articolelor de piele și confortul consumatorilor, permit reducerea poluării cu solvenți de curățare și materiile de recondiționare;	23
- nanomaterialele și cantitățile utilizate pentru prelucrarea pieilor nu prezintă citotoxicitate, conform testărilor efectuate pe celule umane de piele și plămân (linia de keratinocite HaCaT și linia de celule epiteliale din plămân A549);	25
- s-a stabilit că nanoparticulele utilizate nu produc citotoxicitate pentru celulele de piele pentru concentrații până la 800 μg/ml și pentru celule de plămân până la concentrații de 1000 μg/ml, ceea ce asigură o plajă largă de aplicații în condiții de siguranță;	27
- testele de rezistență a suprafeței pieilor la frecare uscată, umedă și cu soluție de transpirație și analiza prin microscopie SEM-EDX au indicat o bună ancorare a nanoparticulelor și o levigare în proporție de maximum 40% și în concentrații sub limita de citotoxicitate;	29
- procesul de prelucrare a pieilor asigură imersarea nanoparticulelor în compozite polimerice care apoi sunt fixate cu lacuri nitrocelulozice și astfel nu vin în contact direct cu pielea umană.	31
Pieile cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare sunt realizate prin utilizarea nanoparticulelor de nanodioxid de titan dopate cu azot și care prezintă depuneri electrochimice de 1,6% nanoargint pe suprafață. Electrodepunerea nanoargintului pe suprafața nanodioxidului de titan dopat cu azot asigură o creștere a absorbanței cu 240% și o deplasare a absorbanței nanodioxidului de titan dopat cu azot în domeniu vizibil, cu efecte atât antimicrobiene cât, și de autocurățare superioare nanoparticulelor de dioxid-de titan nedopate sau dopate cu cantități mai mici de nanoargint. Dimensiunea nanoparticulelor de	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 133342 B1

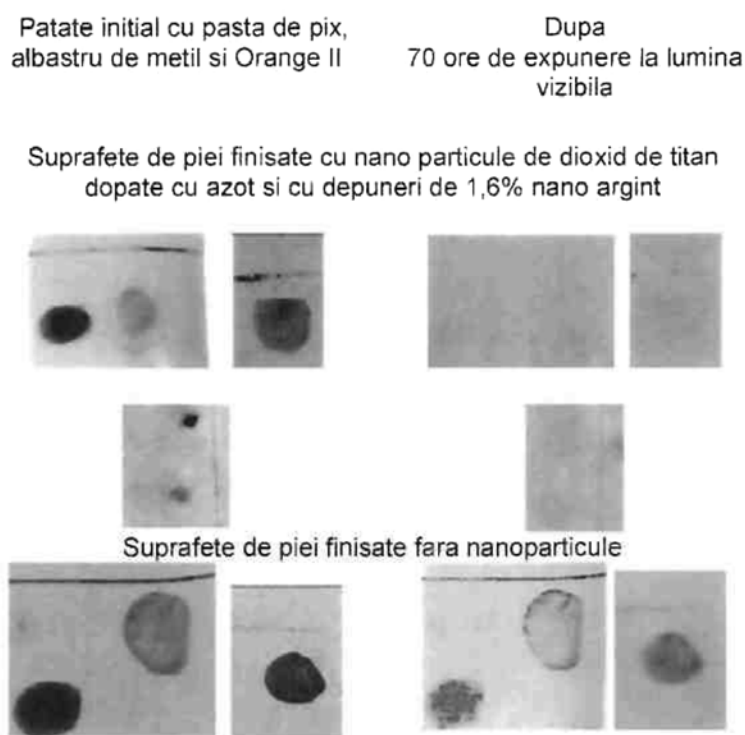
1 dioxid de titan dopat cu azot și cu electrodepuneri de nanoparticule de argint în proporție de
2 1,6% este de 30 nm (conform măsurătorilor prin TEM), au formă sferică (conform analizelor
3 prin SEM-EDX) și formează dispersii apoase stabile (potențial Zeta de - 47,4 mV), cu
4 dimensiunea medie de 50 nm.

5 Pieile cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare sunt realizate prin acoperirea
6 suprafeței pieilor prin procedee clasice de spreiere cu compozite peliculogene cu conținut
7 de nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot și cu electrodepuneri de 1,6% nanoargint,
8 în concentrație de 0,01-8 g/L din volumul compozitului de finisare de bază. Nanoparticulele
9 de dioxid de titan dopate cu azot și cu electrodepuneri de 1,6% nanoargint sunt obținute prin
10 metoda electrochimică [RO 125498 B1], prin solubilizarea anodică a unor electrozi de Ag în
11 dispersie de nanoparticule de dioxid de titan dopat cu azot cu dimensiunea particulei de 20
12 nm. Proprietățile fotocatalitice ale nanoparticulelor de dioxid de titan dopate cu azot și cu
13 depuneri de nanoargint au fost verificate prin interacțiunea cu soluții de colorant Orange II
14 ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) și expunere la lumina vizibilă timp de 30 min și înregistrarea spectrelor UV-
15 Vis (λ max = 483 nm).

16 Proprietățile de autocurățare au fost evaluate prin pătarea suprafeței pieilor finisate
17 cu nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot și cu depuneri de nanoargint cu Pete
18 organice reprezentate de coloranți de albastru de metilen ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$), Orange II
19 ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) și pasta de pix și prin expunere la lumină vizibilă cu lampa de halogen de
20 500 W, conform procedeelelor din literatură. Ca referințe s-au expus în condiții identice
21 suprafețe de piei finisate fără nanoparticule. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1 și arată
22 faptul că autocurățarea are loc sub influența luminii vizibile, comparativ cu probele martor,
23 fără nanoparticule, ceea ce reprezintă un avantaj important pentru consumatori.

24 *Autocurățarea suprafeței pieilor tratate cu nanoparticule de dioxid*
25 *de titan dopate cu azot și cu electrodepuneri de 1,6% nanoargint și expuse la lumina*
26 *vizibilă, comparativ cu cele netratate*

Tabelul 1



RO 133342 B1

Rezistența suprafeței pieilor la bacterii și fungi a fost evaluată prin teste de sensibilitate (EN ISO 20645) a tulpinilor de *Escherichia coli* ATCC 2592, *Escherichia coli* ATCC și prin metoda absorbției (ISO 20743) prin inoculare directă cu *Candida albicans* ATCC 26790, și *Candida albicans* 1760. Reducerea coloniilor viabile de fungi a fost de 100% ceea ce indică un efect de sterilizare, în timp ce suprafața mediului cu bacterii aflată în contact cu pielea tratată cu nanoparticule a fost clară demonstrând sensibilitate la bacteriile testate.

Procedeul de realizare a pieilor bovine cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare constă în integrarea nanoparticulelor de dioxid de titan dopate cu azot și cu depuneri de nanoargint în compozitul de finisare de bază, care conține lianți acrilici, pasta de pigmenți și apă, prin dispersia acestora prin agitare mecanică și ultrasonare în prezența poliacrilatului de sodiu. Aplicarea straturilor de acoperire se face în mod clasic, manual, prin spreiere, sau în cabina automată de finisare, în straturi succesive, cu uscări intermediare, calcare la temperatură și presiune, cu formarea filmului de bază și acoperire finală înainte de fixarea stratului de bază, cu straturi de lac pe bază de nitroceluloză, care polimerizează final prin călcare la presă.

Avantajele procedurii de realizare a pieilor cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare sunt prezentate în continuare:

- este un procedeu simplu și eficient, care nu necesită operații suplimentare, comparativ cu procedeu clasic și nu necesită utilizarea de biocizi organici sau polimeri pelicologeni speciali;

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

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

- proprietățile antimicrobiene și de autocurățare prin efecte fotocatalitice sub acțiunea luminii vizibile măresc funcționalitatea articolelor din piele și protejează suplimentar utilizatorii de articole din piele.

În continuare se prezintă 1 exemplu de realizare a pieilor cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare sub influența luminii vizibile și 1 exemplu de realizare a pieilor martor.

Exemplul 1

Pielea bovină sau ovină tăbăcită cu săruri bazice de crom sau tăbăcită ecologic (cu tananți pe bază de aldehydă glutarică și sintani) și retanată clasic (cu săruri de crom, și tananți sintetici) este finisată cu compozite polimerice pe bază de lianți acrilici compacți și paste de pigmenți aditivati cu nanoparticule antimicrobiene și fotocatalitice, care constituie stratul de baza și apoi fixata cu lacuri nitrocelulozice, conform procedurii descris în continuare. Pregătirea stratului de bază care conține nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot și cu 1,6% depuneri de nanoargint, cu mărimea medie de particule de 30 nm, se realizează prin amestecarea unei cantități de 0,01...8 g/L nanoparticule cu 0,001...8 g/L poliacrilat de sodiu, 110 g/L pastă de pigment, 250 g/L liant acrilic și apă până la 1 L urmată de 30 min agitare mecanică și 5 min agitare prin ultrasonare la 50 Hz. Finisarea de bază constă în aplicarea compozitului de bază prin spreierea și uscarea intermediară a 2 straturi, urmată de calcare la 100°C și presiune de 120 kgf/cm². În continuare se aplică 2 straturi de finisaj de bază cu uscarea liberă intermediară și finală. Două straturi finale de fixare se realizează prin spreierea unui lac pe bază de nitroceluloză în concentrație de 850 g/L cu uscarea intermediară între straturi și călcare finală la 110°C și 120 kgf/cm².

RO 133342 B1

1 **Exemplul 2**

3 Pielea bovină sau ovină tăbăcită cu săruri bazice de crom sau tăbăcită ecologic (cu
5 tananți pe bază de aldehydă glutarică și sintani) și retanată clasic (cu săruri de crom, și
7 tananți sintetici) este finisată cu compozite polimerice pe bază de lianți acrilici compacti și
9 paste de pigmenți, care constituie stratul de bază și apoi fixată cu lacuri nitrocelulozice,
11 conform procedurii descris în continuare. Se realizează stratul de bază prin amestecarea
13 aceleași cantități de poliacrilat de sodiu ca în exemplul 1, 110 g/L pastă de pigment, apă
până la 1 L și 250 g/L liant acrilic. Finisarea de bază constă în aplicarea compozitului de
bază prin spreierea și uscarea intermediară a 2 straturi, urmată de calcare la 100°C și
presiune de 120 kgf/cm². În continuare 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 de 850 g/L cu uscare intermediară între straturi și
călcare finală la 110°C și 120 kgf/cm².

RO 133342 B1

Revendicări

1. Piei bovine sau ovine cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare, **caracterizate prin aceea că**, suprafața pieilor este acoperită cu nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot și cu electrodepuneri de nano argint, cu citotoxicitate redusă, care prezintă proprietăți de descompunere fotocatalitică a murdăriei organice sub influența luminii vizibile, și prezintă rezistență la bacterii și fungi. 1
2. Procedeu de realizare a pieilor naturale cu proprietăți antimicrobiene și de autocurățare de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape: 3
- pregătirea stratului de bază care conține nanoparticule de dioxid de titan dopate cu azot și cu 1,6% electrodepuneri de nanoargint, cu mărimea medie a particulelor de 30 nm, care se realizează prin amestecarea unei cantități de 0,01...8 g/L nanoparticule, cu 0,001...8 g/L de poliacrilat de sodiu, 110 g/L pastă de pigment, 250 g/L liant acrilic și apă până la 1 L, urmată de 30 min agitare mecanică și 5 min agitare prin ultrasonare, părți în greutate; 5
 - finisarea de bază, prin aplicarea compozitului de bază, prin spreiere în 2 straturi succesive, cu uscare intermediară și calcare finală la 100°C și 120 kgf/cm², urmate de 2 straturi de finisaj de bază cu uscare liberă intermediară și finală și fixarea finală cu 2 straturi de emulsie de lac de nitroceluloză cu concentrația de 850 g/L și călcare finală la 110°C și 120 kgf/cm². 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 156/2023