



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00297**

(22) Data de depozit: **28/05/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2021 BOPI nr. **11/2021**

(71) Solicitant:
• BUCUREŞTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,
STR. PEŞTERA SCĂRIŞOARA NR.1A,
BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6,
BUCUREŞTI, B, RO;
• STĂRUŞ GHEORGHE MIHAI,
PORTNERGASSE 15/4/36, VIENA, AT

(72) Inventator:
• BUCUREŞTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,
STR. PEŞTERA SCĂRIŞOARA NR.1A,
BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6,
BUCUREŞTI, B, RO

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREŞTI

Data publicării raportului de documentare:
29.11.2021

(54) **PIGMENTI ANORGANICI INDUSTRIALI MODIFICAȚI CU SUPRAFAȚA DECORATĂ CU CLUSTERI FORMAȚI DIN IONI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP D, PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACESTORA, COMPOZIȚII CARE ÎI CONȚIN ȘI UTILIZĂRILE LOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la pigmenti anorganici industriali modificați cu suprafața decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d și la un procedeu de obținere ai acestora, pigmentii anorganici industriali putând fi încorporați în diverse compozиции care vor avea activitate photocatalitică în domeniul vizibil și activitate catalitică la întuneric. Pigmentii conform inventiei sunt pigmenti modificați pe bază de oxid metalic semiconductor selectat dintre TiO_2 rutil, TiO_2 anatas sau ZnO având o dimensiune a particulei cuprinsă în intervalul 1...50 μm , suprafața unei particule de oxid metalic semiconductor fiind decorată cu clustere formate din cationi ai metalelor tranzitionale de tip d, ales dintre elementele Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr, și Co, cu dimensiuni cuprinse între 0,5...15 nm, pigmentii anorganici conținând 1...4%, preferabil 2%, procente de masă de cationi ai metalelor tranzitionale de tip d raportată la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție. Procedeul conform inventiei are următoarele etape: se agită o soluție apoasă de $NaOH$ 1M la temperatură camerei pentru cel puțin 30 min. până la obținerea unei soluții omogene, se adaugă la soluție o sare de forma MX , unde M este un metal tranzitional de tip d iar X este ales între SO_4^{2-} , NO_3^- sau OH^- și se mai agită încă 30 min., la soluție se adaugă lent oxidul metalic semiconductor nemodificat sub forma de pulbere cu dimensiunea particulei cuprinsă între 1...50 μm și se continuă agitarea pentru încă 1...1,5 ore, se ridică temperatura soluției la o temperatură cuprinsă între

95...100°C cu continuarea agitării pentru încă o oră, se lasă soluția în repaus pentru a se obține o suspensie concentrată de oxid metalic semiconductor modificat, suspensia având raportul între pigmentul anorganic industrial modificat și apă cuprins între 1...1,5 părți în greutate.

Revendicări: 17
Figuri: 5

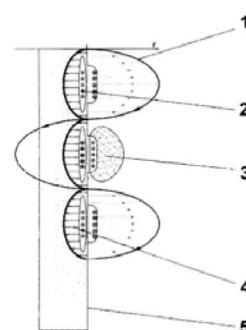


Fig. 4

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIAL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de inventie
Nr. a 2020 00297
Data depozit 28 -05- 2020

PIGMENTI ANORGANICI INDUSTRIALI MODIFICAȚI CU SUPRAFAȚA DECORATĂ CU CLUSTERI FORMAȚI DIN IONI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP D, PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACESTORA, COMPOZIȚII CARE ÎI CONȚIN ȘI UTILIZĂRILE LOR

Descriere

Prezenta inventie se referă la pigmenti anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori selectați din TiO_2 , forma cristalină de anatas sau rutil, sau ZnO care au dimensiune micrometrică și au suprafața decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d, la un procedeu de obținere al acestora, la compozitii care le cuprind și la multiplele utilizari ale acestora. Produsul dezvoltuit de prezenta inventie are ca și caracteristică deplasarea răspunsului photocatalitic al acestuia de la domeniul UV-A la domeniul vizibil, el prezentând activitate bactericidă atât în domeniul vizibil cât și la întuneric. Pigmentii anorganici industriali modificați pe bază de oxizii metalici semiconductori sau oxizii metalici semiconductori modificați dezvoltuiți de prezenta inventie pot fi încorporați în diverse compozitii, compozitii care vor avea activitate photocatalitică în domeniul vizibil și activitate catalitică la întuneric.

Stadiul tehnicii

Se cunoaște de mult timp faptul că acești oxizi metalici semiconductori, precum TiO_2 sau ZnO , au rol de fotosensibilizatori (FS) în reacțiile fotochimice. Oxizii metalici semiconductori sunt structuri cristaline de rețele ionice, iar în majoritatea cazurilor aceste structuri sunt nestoichiometrice. Această abatere presupune un exces de anioni sau cationi în structura cristalină. Compensarea sarcinilor aflate în exces se face prin apariția unor electroni liberi sau a unor găuri mobile și care generează în structura electronică a cristalului de oxid metalic semiconductor o diferență de energie dintre ultima bandă de valență (HOMO) (fig1 - 2) și banda de conducție electronică (LUMO) (fig 1-1). Această diferență de energie (fig 1 E_{gap}) este numită Bandă de energie interzisă. Pentru oxizii metalici semiconductori de tip TiO_2 sau ZnO valoarea benzii interzise de 3.2 eV, corespunzător domeniului spectral ultraviolet apropiat, cu lungimi de undă de 370 nm. Sub acțiunea radiației luminoase de energie egală cu valoarea energiei benzii interzise (<370 nm, domeniul spectral UV-A), fotonul incident expulzează un electron din banda de valență și îl promovează pe bandă de conducție, unde apare o sarcină negativă mobilă. Molecula de oxid trece în stare excitată, cu o durată de viață de ordinul nanosecundelor. Particula de oxid metalic semiconductor devine foarte reactivă și transferă electronul liber de la suprafața sitului de activare la o moleculă adsorbită, generând o reacție photocatalitică. Speciile adsorbite la suprafața oxidului metalic semiconductor preiau energia electronului promovat pe banda de conducție, iar molecula de oxid semiconductor se relaxează. Principala problemă la folosirea acestor oxizi metalici semiconductori în aplicațiile photocatalitice apare ca urmare a folosirii, pentru excitare a radiațiilor spectrale din domeniul ultraviolet (370 nm), radiație periculoasă pentru om. Din această cauză, acești oxizi metalici semiconductori nu pot fi folosiți în aplicațiile photocatalitice care necesită prezența omului. S-au făcut numeroase încercări în laborator și se cunosc numeroase tehnici pentru a se obține deplasarea spectrului de activare a oxizilor metalici semiconductori. Aceste încercări nu au putut fi transpusă în practica industrială

deoarece randamente globale de obținere sunt foarte mici, generează foarte multe deșeuri chimice extrem de greu de inactivat și se obțin doar nanoparticule care nu sunt stabile pe diferite suporturi.

In brevetul US 7449245B2 din 2008 se descrie o metodă de producere a unui substrat photocatalitic pe bază de TiO_2 care se prepară pornind de la un solvent organic, cum ar fi alcooli, cetonă, eteri, amide și amestecuri ale acestora, de preferință 1-propanol, izopropanol, sec-butanol, terț-butanol, alcool izobutil, n-butanol și izomerii pentanol, în special 1-pentanolul, în care se dizolvă un compus de titan hidrolizabil de forma TiX_4 în care grupările X hidrolizabile pot fi alcoxizi (preferabil alcoxizi C1-6, de exemplu metoxi, etoxi, n-propoxi, izopropoxi, butoxi, izobutoxi, sec-butoxi și tert-butoxi), ariloxizi (de preferință C6-10- aroxi, de exemplu fenoxizi), aciloxizi (de preferință, acizoxizi C1-6 , de exemplu, acetoxizi sau propioniloxyzi) sau alchilcarbonil (preferabil alchilcarbonil C2-7 , de exemplu, acetil). În această soluție se mai adaugă oxid sau o sare complexă de metal de tipul carboxilațiilor de exemplu, acetat sau acetilacetonat. Amestecul astfel format se autoclavează la o temperatură cuprinsă între 75 °C și 300 °C între 0,5 ore și până la 8 ore. Făcând bilanțul de masă și molar al reacției se observă că randamentul reacției este foarte scăzut în produs util (aproximativ 5%) și se generează foarte mulți compuși secundari, deșeuri chimice greu de inactivat.

In brevetul **US 10486149 din 2019** se descrie un substrat photocatalitic pe bază de oxizi metalitici și TiO_2 ce se formează prin depunerea de vapozi chimici (CVD), incluzând depunerea de vapozi chimici cu presiune atmosferică (APCVD), depunerea de vapozi chimici de joasă presiune (LPCVD), vaporii chimici îmbunătățiți cu depunere de plasmă (CVD), depunere fizică de vapozi (PVD) sau alte tehnici cunoscute pentru depunerea de straturi subțiri de oxizi metalici. Ca materii prime se folosesc precursori de etoxid de titan, sau butoxid de titan, triclorură de titan-aluminiu ($TiCl_3$ $TiAlCl_3$), clorură de titan ($TiCl_4$), izopropoxid de titan, tetraclorură de titan. Procesul de depunere se realizează la temperaturi ridicate și presiuni reduse, în reactoare speciale. Din această cauză procesul de depunere este greoi, iar folosirea precursorilor de titan generează reacții cu randamente mici și eliberarea de deșeuri chimice greu de îndepărtat.

In cererea de brevet **US2011/0042504A1** se descrie un material photocatalitic folosit pentru tratarea suprafețelor care poate cuprinde un catalizator al unui oxid metalic împreună cu un dopant metal, sub forma de sare, care are rolul de a modifica activitatea photocatalitică. Prezența dopantului metalic are rolul de a îmbunătății proprietățile photocatalitice, în sensul că acoperirea dopată răspunde la stimularea folosind radiația din spectrul vizibil și prezintă efecte antibacteriene. În cererea de brevet se descrie folosirea unui precursor al oxidului metalic, preferabil, un precursor al TiO_2 ca alcodid de titan (IV) în combinație cu cel puțin un lantanid, sub formă de sare, ca dopant. În particular, sunt preferate acoperirile în care dopantul este mai mult de un lantanid pentru că prezența acestuia/acestora duce la apariția unui transfer energetic între lantanide care poate mări eficacitatea dioxidului de titan. Aceast transfer energetic se bazează pe spectrul de absorbție al lantanidelor în diferitele domenii ale spectrului electromagnetic care permit obținerea unei activități photocatalitice mai mare. Acest material este fixat apoi cu ajutorul căldurii sau prin folosirea laserului cu emisie la 248 nm. Folosirea alcodidului de titan generează o reacție cu randament mic (sub 5%) și multe deseuri. De asemenea folosirea

lantanidelor (metale foarte rare, radioactive și scumpe) ca dopant este un procedeu extrem de scump, iar fixarea produsului cu laser este ineficientă industrial. Compoziția descrisă în cererea de brevet US2011/0042504A1 se activează printr-un proces de upconversie și nu printr-o metodă fotacatalitică.

În studiul „Highly Efficient F, Cu doped TiO₂ anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections” de Leyland NS se descrie un procedeu de obținere a unui substrat photocatalitic în lumină vizibilă, folosit pentru dezinfecția suprafețelor din spitale. Dezavantajul procedeului descris este că folosește precursori precum izopropoxid de titan (puritate > 97%), acid acetic glacial (> 99,7%), acid trifluoroacetic (99%) și pentahemihidrat de azot (II) de cupru (98%). Folosirea acestor precursori generează o mare cantitate de deșeuri extrem de toxice (azotați, compuși cu flor, extrem de corozivi) iar randamentul global al procesului este extrem de mic.

Cu toate că literatura științifică și cea de brevete este amplă și oferă multe metode de sinteză a oxizilor metalici semiconductori pe bază de TiO₂ sau ZnO cu activitate photocatalitică, există dezavantajul major că se pleacă de la precursori de TiO₂ sau ZnO, precursori sub forma de alcoxizi de Ti sau Zn, sau halogenuri organice de Ti sau Zn.

Un alt dezavantaj al tehniciilor cunoscute și dezvoltate până în prezent pentru obținerea particulelor de oxid metalic semiconductor, care să fie photocatalitic active în domeniul vizibil, este că se pot sintetiza numai nanoparticule de TiO₂ sau ZnO. Acești oxizi metalici semiconductori sub formă de nanoparticule (au dimensiuni sub ordinul a 20 nm - 30nm) și nu pot fi folosiți în industrie deoarece sublimează din diferite compozиii și sunt toxice pentru om.

De asemenea, în ultimii ani, s-a dovedit faptul că nanoparticulele au efecte cancerigene, mai ales TiO₂. Ca urmare, folosirea acestora în diferite formulări și compozиii sunt interzise în conformitate cu dispozițiile legale din diferite țări. Astfel, este nevoie de oxizi metalici semiconductori care să poată fi introdusi în diferite compozиii/soluții fără dezavantajul toxicității și cu riscuri scăzute pentru uzul uman.

Industria solicită elaborarea unor noi tehnologii de producere a oxizilor metalici semiconductori dopați/combinări cu diferiți ioni metalici, ce pot fi folosiți în industrie pe scară largă în realizarea unor aplicații industriale sub forma unor pigmenti industriali anorganici photocatalitici și care sunt activați de lumina din spectrul vizibil.

Un alt dezavantaj al tehniciilor și metodelor cunoscute este randamentul global foarte mic raportat la masa de produs util, față de masa de reactanți introduși în reacție. Reacțiiile chimice din stadiul tehnicii cunoscute pentru obținerea oxizilor metalici semiconductori folosesc precursori de titan sau zinc, precursori ce au mase moleculare foarte mari și generează în reacție o cantitate de deșeuri mult mai mare decât masa de produs util obținută. Randamentul global în aceste reacții este de cel mult 5% și toate aceste rezultate au fost obținute în laborator. Din cauza deșeurilor chimice rezultate din reacție, ele sunt poluante și agresive cu mediul înconjurător. Neutralizarea acestor deșeuri chimice solicită o procedură extrem de laborioasă și scumpă și nu se poate aplica industrial.

Un alt dezavantaj din stadiul tehnicii este că reacțiiile cunoscute în laborator nu pot fi scalate la scară industrială din cauza dificultăților de stabilitate chimică și a condițiilor de reacție necesare.

Scopul prezentei inventii este de a furniza un pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor având o dimensiune a particulelor în intervalul cuprins între 1-50 microni și unde suprafața particulelor este decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-15 nm. Într-un alt exemplu de realizare, clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-10 nm. De asemenea, procentul masic al ionilor metalelor tranziționale care formează clusterele poate varia în intervalul 1-4%, mai preferat 2-3% și cel mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție. Pigmentul anorganic industrial modificat pe baza de oxizii metalici semiconductori conform prezentei inventii au efect puternic bactericid, efect photocatalitic sub influența radiației luminoase din spectrul vizibil și catalitic la întuneric (în absența luminii).

De asemenea, un alt scop al inventiei este de furniza un procedeu de obținere a acestor pigmenți anorganici industriali modificați pe baza de oxizi metalici semiconductori cu suprafața decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale de tip d care pornește de la : TiO₂ anatas sau rutil sau ZnO ca materie primă având dimensiunea particulei cuprinsă între 1-50 microni (care mai este denumit aici pe parcursul inventiei ca pigment industrial sau pigment anorganic industrial sau oxid bulk sau vrac).

Un alt obiectiv al inventiei este furnizarea unui procedeu industrial care să conducă la obținerea unor randamente mari de produși finali (pigmentul anorganic industrial modificat), iar deșeurile chimice rezultate în urma reacție să fie cât mai mici și nepoluante. Adică, se dorește elaborarea unei tehnologii de chimie „verde” - ecologică – și din care să nu rezulte deșuri chimice periculoase și greu de îndepărtat.

Un alt scop al inventiei este furnizarea unor compozitii care să conțină acești pigmenți anorganici industriali modificați care să fie stabile în timp și să aibă activitatea photocatalitică în prezența radiației din spectrul vizibil și catalitică în absența luminii (la întuneric)

Un alt scop este acela de a furniza o metodă de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicarea unei compozitii care cuprinde pigmentul anorganic industrial modificat conform prezentei inventii pe suprafața care se dorește a fi igienizată și iradierea acesteia cu lumina din spectrul vizibil sau prin folosirea acestora în absența luminii.

De asemenea, scopul inventiei este de a elmina dezavantajele menționate anterior precum și alte dezavantaje din stadiul tehnicii.

Descrierea pe scurt a inventiei

Prezenta inventie elibera dezavantajele din stadiul tehnicii menționate anterior prin furnizarea obiectelor din revendicările anexate descrierii.

Un prim obiect al inventie se referă la pigmenți anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori selectați din TiO₂ (formă cristalină anatas sau rutil) sau ZnO, având dimensiunea particulei în intervalul 1-50 microni, care are suprafața decorată/acoperită cu clustere formate din ioni ai metalelor tranziționale de tip d cu dimensiuni cuprinse între 0,5-15 nm. Preferabil, procentul masic al ionilor care formează clusterele poate varia în intervalul 1-4%, mai preferat 2-3% și cel mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic

semiconductor. Aceștia au un răspuns photocatalitic în domeniul vizibil datorită căruia au numeroase aplicații. Acești pigmenti anorganici industriali modificați pe baza de oxizi metalici semiconductor conform inventiei mai pot fi încorporați în diferite formulări chimice, formulări ce vor avea activitate photocatalitică în domeniul vizibil și catalitică la întuneric (în absența luminii).

Un alt obiect al prezentei inventii se referă la un procedeu de obținere a pigmentului anorganic industrial modificat pe baza de oxizi metalici semiconductor având o dimensiune a particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometrii și suprafața decorată/acoperită cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale de tip d.

Un alt obiect al prezentei inventii este furnizarea unor compozitii pentru acoperirea diferitelor suprafețe care cuprind pigmentul anorganic industrial modificat pe baza de oxid metalic semiconductor cu suprafața decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale de tip d. Aceste compozitii sunt obținute prin introducerea pigmentului anorganic industrial modificat pe baza de oxid metalic semiconductor din inventie în diferite compozitii ca de exemplu: vopseluri, lacuri, rășini, adezivi, emulsii (compozitii de acoperire a suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție).

De asemenea produsul dezvăluit de prezenta inventie poate fi introdus în materiale de construcții ca gleturi, betoane, mortare, ciment, astfalturi sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurațare inclusiv prefabricate din beton cu rol de autocurațare, material de umplutură pentru construcții.

Alte compozitii care cuprind produsul dezvăluit de prezenta inventie sunt materialele plastice polimerice, glazuri ceramice sau ceramice industriale, cartoane plastificate, hârtie sau cartoane plastificate, membrane de protecție polimerice sau bituminoase, sticlă, detergenți lichizi sau solizi, membrane de acoperire cu rol de autocurațare, sau alte produse.

De asemenea, produsul din prezenta inventie poate fi introdus în produse cosmetice ca de exemplu unguente, creme, mixturi pentru protecția solară care asigură protecția pielii de factorii patogeni care pot infecta/popula pielea. Compozitii farmaceutice pot fi obținute prin introducerea produsului din inventie, compozitii care sunt folosite pentru tratarea diferitelor tipuri de micoze și infecții bacteriene care apar pe suprafața pielii unui mamifer, preferabil omul.

Un alt obiect al cererii este furnizarea unei metode de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicarea unei compozitii care cuprind pigmentul anorganic industrial modificat pe baza de oxid metalic semiconductor conform inventiei pe suprafața care se dorește a fi igienizată. Efectul de distrugere a factorilor patogeni apare la iradierea suprafeței cu lumină din spectrul vizibil dar și în absența luminii (la întuneric).

Definirea termenilor și descrierea figurilor

- Termenul "pigment anorganic sau pigment industrial sau pigment anorganic industrial nemodificat" se referă la particula de TiO₂, formă cristalină anatas sau rutil, sau la particula de ZnO cu dimensiuni micrometrice (1-50 micrometrii); de asemenea mai este cunoscut sub denumirea de oxid metalic semiconductor vrac sau bulk;
- Expresia „suprafață oxidului metalic semiconductor este decorată cu clustere formate din ioni ai metalelor tranziționale” înseamnă ca suprafața oxidului

metalic semiconductor are depuse din loc în loc clustere (formațiuni sau insule) de ioni ai metalelor tranzitionale de tip d care au dimensiuni nanometrice cuprinse între 0,5-15 nm, preferabil 0,5-10 nm.

- Termenul „cluster” se referă la un ansamblu (formațiuni sau insule) de ioni cu dimensiuni de ordinul a maxim câțiva nanometri care sunt depuși pe un suport, de ex. particula de oxid metalic semiconductor nemodificat.
- Dimensiunea particulei de oxid metalic semiconductor este cuprinsă în intervalul 1-50 microni. Acești oxizi, care mai sunt denumiți și pigmenti industriali nemodificați, se pot dispersa uniform în diferite compozitii chimice coloidale sau lichide și generând compozitii cu stabilitate mare.
- Domeniul vizibil – este cuprins între 400 nm și 700 nm adică între domeniul spectral UV-A și infraroșu apropiat.
- Oxid metalic semiconductor având dimensiunea particulei cuprinsă între 1-50 microni și suprafața decorată de clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d mai sunt denumiti aici pigmenti anorganici industriali modificați sau pigmenti anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori
- Intervalul 1-4% procente de masă de ioni metalici înseamna intervalul [1-4] care cuprinde numerele întregi 1,2,3 și 4 si toate valorile cu zecimale cuprinse în acest interval. Această valoare se referă la procentul de masă de ion metalic tranzitional de tip d care formează clusterul raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

Figura 1 ilustrează dimensiunile energiei benzii interzise (E_{gap}) ce se formează la oxizii metalici semiconductori între bandă de valență (HOMO) 2 și banda de conducție electronică (LUMO) 1, precum și reducerea acestei Benzi GAP ca urmare a acțiunii ionului metalic.

Figura 2 ilustrează creșterea degenerării orbitalilor de valență HOMO sub influența câmpului electric generat de către clusterul de cationi metalici, în zona interfacială a joncțiunii p-n, degenerare ce conduce la micșorarea valorii energiei benzii interzise. Astfel: (1) banda de conducție electronică (LUMO), (2) bandă de valență (HOMO), (3) orbitalii de valență degenerați sub influența câmpului electric al clusterului ce sunt caracterizați de o valoare mai mică energetică (E_d), (4) clusterele nanometrice, (5) sarcinile electrice libere sub formă de nor electronic, (6) câmp electric nou creat de cluster care pătrunde în cristalul de oxid metalic semiconductor, (7) diferența de creșterea energetică ΔE ca urmare a creșterii degenerării orbitalilor de valență precum și valoarea reducerii energetice a acestei Benzi interzise ($\Delta E = E_{gap} - E_d$) în urma acțiunii câmpului electric generat de cluster.

Figura 3 ilustrează apariția fenomenului de oscilație a sarcinilor electrice libere într-o nanoparticulă atunci când este străbătută de un câmp electric variabil în timp și se generează un plasmon – sau teoria împrăștierii lumini a lui Rayleigh. Când o nanoparticulă metalică cu forma unei sfere este iradiată de o radiație electromagnetică, câmpul electric oscilant al acelei radiații (1) face ca electronii de conducție de la suprafața nanoparticulei să oscileze în mod coherent sub influența câmpului electric inducător caracterizat de variația în timp al vectorului intensitate a câmpului electric. Norul de electroni ai nanoparticulei se deplasează (2), apare o forță columbiană de atracție între norul de electroni delocalizat și sarcinile pozitive, fixe, forță columbiană direct proporțională cu vectorul intensitatea electrică a câmpului

inductor și care generează oscilații ale norului de electroni liberi având drept consecință apariția unor dipoli electrici(3) în material datorită undelor electromagnetice. Aceste oscilații ale densității de electroni liberi în raport cu sarcinile pozitive, generatoare de dipoli electric la suprafața materialului, se definesc ca PLASMON. Condiția de cuantificare a unui PLASMON este stabilită când frecvența luminii este în rezonanță cu frecvența de oscilație electronilor liberi din nanoparticulă, oscilație ce apare ca urmare a forței columbiene de atracție între sarcinile electrice negative libere și sarcinile pozitive fixe.

Figura 4 ilustrează apariția fenomenului de Rezonanță Plasmonică de Suprafață (SPR) a electronilor liberi de la nivelul joncțiunii p-n de la interfața clusterul nanometric și suprafața oxidului de metal semiconductor(5) – formalismul din ecuațiile lui Maxwell. La interfața ce se formează între două medii dielectrice diferite, spre exemplu interfața dintre un metal și un semiconductor – joncțiunea p- n, sub influența câmpului electric variabil al unei radiații electromagnetice(1) apar oscilații coerente ale electronilor liberi(2), sau mai exact această joncțiune p-n funcționează ca un Plasmon de Suprafață (SP)(3). Oscilațiile acestor electroni liberi sunt în rezonanță cu frecvența radiației electromagnetice incidente – sau mai exact este un fenomen de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR) a electronilor liberi. Un plasmon de suprafață, aflat în rezonanță plasmonică cu radiația incidentă, va genera un câmp electric oscilant și vor apărea sarcini de suprafață la interfața dintre metal și dielectric, iar aceste sarcini de suprafață suferă o oscilație colectivă. Deși unda electromagnetică este reflectată în totalitate la interfață, sarcinile electrice oscilante nou apărute generează un câmp electric plasmonic de radiații care pătrund în metal (4), și delocalizează orbitalii de valență din imediata apropiere. Un plasmon de suprafață apărut la interfața generată de medii dielectrice diferite are două efecte importante: câmpurile electrice din apropierea suprafețelor plasmonului sunt influențate de oscilațiile plasmonului, iar absorbția optică are un maxim la frecvența de rezonanță a plasmonului.

Figura 5 reprezinta placă Petri cu testul de eficiență antibacteriană

Descrierea inventiei

Invenția va fi descrisă în cele ce urmează în amănunt.

Într-un prim exemplu, invenția se referă la pigmenti anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori selectați din TiO_2 (formă cristalină anatas sau rutil) sau ZnO având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 microni și suprafața particulei de oxid metalic semiconductor este decorată, adică are depuse din loc în loc, clustere (formațiuni sau insule) de ioni ai metalelor tranziționale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-10 nm. Într-un alt exemplu de realizare, clustere (formațiuni sau insule) de ioni ai metalelor tranziționale de tip d au dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-10 nm. Procentul masic al ionilor care formează clusterele poate varia în intervalul 1-4%, mai preferat 2-3% și cel mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție. Pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxizii metalici semiconductori care au această combinație de caracteristici au un răspuns photocatalitic în domeniul vizibil și catalitic în absența radiației luminoase (la întuneric), proprietate datorită cărora aceștia pot avea numeroase aplicații.

Pigmentii anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometrii

și cu suprafață decorată cu clustere (formațiuni sau insule) de ioni ai metalelor tranziționale de tip d din prezenta inventie (care mai sunt denumiți pe parcursul acestei descrieri și pigmenti anorganici industriali modificați) pot fi încorporați în diferite formulări chimice, formulări ce vor avea activitate de distrugere a factorilor patogeni, de preferință bactericidă în domeniul vizibil cât și la întuneric, datorită apariției unor dipoli electrici generați de clustere la suprafață particulei.

Inventatorul prezentei cereri a descoperit, în mod surprinzător, pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxizi metalici semiconductori având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometrii cu suprafață decorată cu clustere de ioni ai metalelor tranziționale de tip d, conform prezentei inventii, au activitate biologică și în absența luminii. Joncțiunea p-n formată la interfața cluster cu suprafață oxidului metalic semiconductor, funcționează ca un plasmon de suprafață ceea ce conduce la apariția unor dipoli electrici ce pot influența câmpul electric existent la suprafața membranei celulare bacteriene.

S-au făcut teste de eficiență antibacteriană a acestor oxizi metalici semiconductori cu dimensiuni micrometrice și care au depuși la suprafață clustere de ioni de Cu²⁺ într-un laborator internațional, certificat de mai multe organisme de auditare. Testarea eficienței s-a făcut conform cu standardul de testare EN 1276 - Antiseptice și dezinfecțante chimice (testarea cantitativă a suspensiei pentru evaluarea activității bactericide a antisepticelor și dezinfecțantelor chimice utilizate în domeniul agro-alimentar, industrial, casnic și în colectivități). Standardul de testare prevede incubarea tulpinilor bacteriene la întuneric. Testul a arătat că acești pigmenti anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori cu dimensiunea particulei de ordinul micrometrilor și care au suprafață decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale conform inventiei (care mai sunt denumiți și pigmenti anorganici industriali modificați) prezintă activitate bactericidă după incubare la întuneric pe tulpi de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC-15442), *Escherichia coli* (ATCC 10536), *Staphylococcus aureus* (ATCC-6538), *Enterococcus hirae* (ATCC-10541), *Candida albicans* (ATCC 10231). La suprafața acestor celule bacteriene există un câmp electric ce le înconjoară. Rezultatul neașteptat demonstrat prin aceste teste poate fi explicat prin prezența unor dipoli la interfața oxid metalic semiconductor- cluster de ioni ai metalului tranzițional, dipoli ce perturbă câmpul electric al bacteriei și destabilizează membrana bacteriană. Acest mecanism de acțiune dezvăluit pentru produsul din prezenta inventie este asemănător cu al peptidelor cationice alfa-helicante.

Într-un alt test, făcut tot în cadrul aceluiași laborator internațional, s-a verificat eficiență antibacteriană fotocatalitică a acestor pigmenti anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori cu dimensiunea particulei de ordinul micrometrilor și care au suprafață decorată cu clustere de ioni de Cu²⁺. Testarea s-a făcut în conformitate cu ISO 27447:2009 Standard - Test methods for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials. Testarea presupune studierea activității fotocatalitice antibacteriene a produsului conform prezentei inventii, la activarea lui cu o sursă de lumină externă, și compararea cu un lot de referință incubat la întuneric. Rezultatul testelor a confirmat activitatea fotocatalitică a produsului din prezent inventie la iradierea cu o sursă de lumină din spectrul vizibil. Laboratorul a certificat în concluziile raportului că acest produs are activitate antibacteriană și în absența luminii (la întuneric), când a fost testat conform

standardului ISO 27447:2009.

Aceasta acțiune bactericidă în absența luminii (la întuneric) nu a fost descrisă până acum și este una din cele mai importante caracteristici ale produsului și este datorată faptului ca joncțiunea p-n funcționează ca un plasmon de suprafață, generator de dipoli electrici. Fenomenul care stă la baza acestui efect va fi explicat în cele ce urmează.

Până acum, efectul photocatalitic al oxizilor metalici semiconductori are la bază efectul fotoelectric: un foton bombardează un electron de pe un strat inferior și îl promovează pe stări energetice superioare de excitare. El există atât timp cât sursa de radiații emite fotonii.

Pigmenții anorganici industriali modificați pe bază de oxizii metalici semiconductori dezvăluți de prezența inventie (denumiți și pigmenti anorganici industriali modificați) având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometri sunt caracterizați prin aceea că au suprafața decorată cu clustere de ioni metalici ale metalelor tranzitionale de tip d. Dimensiunea acestor clustere este de ordin nanometric și este cuprinsă în domeniul 0,5-15 nm. Într-un alt exemplu de realizare din inventie, dimensiunea acestor clustere este de ordin nanometric și este cuprinsă în domeniul 0,5-10 nm. Aceste clustere sunt depuse, din loc în loc, pe suprafața particulei de oxid metalic semiconductor. Inventatorul prezentei inventii denumește acest fenomen "decorarea" suprafeței cristalului de oxid metalic semiconductor cu zone nanometrice de cationi metalici. Procentul masic de ioni ai metalelor tranzitionale de tip d care formează clusteră poate varia, în mod preferat, în intervalul 1-4%, mai preferat 2-3% și cel mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

Formațiunile nanometrice de clustere cationice se caracterizează prin sarcini pozitive imobile, iar sarcina negativă este dată de electronii liberi delocalizați sub formă de nor electronic la suprafața clusterului. Apare o separare a sarcinilor electrice din cluster ce generează un câmp electric specific, care interacționează cu suprafața particulei de oxid metalic semiconductor și cu electronii de valență din oxidul metalic semiconductor. Sarcinile electrice pozitive ale clusterului sunt imobile și de aceea influențează orbitalii de valență ai oxidului metalic semiconductor pe care îi atrag și destabilizează – le ridică energia, și apare fenomenul de conjugare a orbitalilor. În momentul când pigmentul anorganic industrial modificat din prezența inventie este iradiat cu lumină din spectrul vizibil, câmpul electric variabil al radiației luminoase electromagnetic determină o oscilație în rezonanță a electronilor liberi din cluster, ce modifică câmpul local și excită electronii de valență ai oxidului metalic, pe care îi mută pe stratul de conduction.

Deci, excitarea pigmentului anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor a cărui suprafață este decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale din prezența inventie apare datorită inducerii unui câmp electric variabil și nu numai bombardării oxidului cu fotonii. Apariția acestui fenomen explică rezultatele experimentale care atestă eficacitatea bactericidă asupra diverselor specii de bacterii în absența luminii. Joncțiunea p-n formată de cluster la suprafața particulei de oxid metalic semiconductor este o interfață între două medii dielectrice diferite, interfață ce generează la nivelul clusterului dipoli electrici ce destabilizează câmpul electric bacterian și membrana bacteriană, asemănător peptidelor cationice alfa-helicante.

Apare astfel demonstrat cu date experimentale un efect care nu a fost descris până acum în literatura de specialitate.

Deci, pigmentii anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori conform prezentei invenții au un efect sinergic datorită fenomenelor explicate anterior, efectul bactericid dovedit atât în prezența radiației luminoase din spectrul vizibil cât și în absența ei, datorită apariției dipolilor la suprafața particulei de oxid metalic semiconductor.

Acum efect bactericid apare și la oxizii metalici semiconductori modificați pe baza de TiO_2 rutil având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometri și care au suprafața decorată cu clustere formate din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d, deși TiO_2 , forma rutil, prezintă reacții photocatalitice slabe (la TiO_2 rutil pur reacțiile photocatalitice ce apar sunt de slabă intensitate, dezexcitarea în UV-A făcându-se mai degrabă prin efect caloric).

Pentru explicarea fenomenului, se știe din chimia catalitică că atunci când o reacție catalitică se derulează la suprafața unui catalizator realizat din substrat de semiconductor, ea este dependentă de concentrația purtătorilor de sarcină. Când pe suprafața unui catalizator semiconductor se depun particule metalice apare Efectul SCHAWB: în vecinătatea particulelor metalice se creează o interfață metal suport având ca rezultat o modificare a concentrației purtătorilor de sarcină în stratul Schottky al semiconductorului. Deoarece pigmentii anorganici industriali, vrac sau bulk, sunt formațiuni cristaline cu dimensiuni micrometrice de cristale de oxid metalic semiconductor care sunt caracterizate și ele de defecte Schottky, dacă pe suprafața lor se depun particule metalice, atunci la nivelul acestei interfețe apare un Efect Schawb, efect ce generează o mărire și delocalizare a purtătorilor de sarcini electrice.

Într-un exemplu de realizarea preferat în mod particular, pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de TiO_2 (formă cristalină anatas sau rutil) cu dimensiunea particulei cuprinsă între 1-50 microni și este decorat cu clustere formate din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d alese dintre Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co. Conținutul de ioni ai metalelor tranzitionale de tip d, adică conținutul de ioni de Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co, care formează clustere poate varia în intervalul 1-4%, mai preferat 2-3% și cel mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

Într-un exemplu de realizare preferat în mod particular, pigmentul anorganic industrial modificat este pe bază de TiO_2 anatas cu suprafața decorată cu ioni de Cu^{2+} 2% procent de masă raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

Într-un exemplu de realizare preferat în mod particular, pigmentul anorganic industrial modificat este pe bază de TiO_2 anatas cu suprafața decorată cu ioni de Cu^{1+} 2% procent de masă raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

Într-un exemplu de realizarea preferat în mod particular, pigmentul anorganic industrial modificat este pe bază de ZnO având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 microni și este decorat cu clustere formate din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d alese dintre Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co. Conținutul de ioni ai metalelor tranzitionale de tip d, adică conținutul de ioni de Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co, care formează clusterele poate varia în intervalul 1-4%, mai preferat 2-3% și cel

mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

Într-un exemplu de realizarea preferat în mod particular, pigmentul anorganic industrial modificat este pe bază de ZnO cu suprafață decorată cu ioni de Cu²⁺ 2% procent de masă raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

Cationii metalici ce formează clusterele sunt în general metale tranzitionale care au stratul electronic „d” incomplet, și sunt bune conducătoare de curent electric (Au, Ag, Cu, Al, Zn, Ni, Co în general metalele tranzitionale). Ei se caracterizează prin electroni liberi pe care îi pun în comun (norul de electron liberi al legăturii metalice). Clusterele cationice astfel formate sunt acceptori de electroni, ele determină o conductivitate de tip “p”

Se cunoaște că pigmenți anorganici industriali nemodificați de dimensiuni micrometrice, vrac sau bulk, ce sunt oxizi metalici semiconductori TiO₂ (formă cristalină de anatas sau rutil) sau ZnO pot funcționa ca donori de electroni, determinând o conductivitate de tip “n”, datorită defectelor de tip Schottky din rețelele lor cristaline. Acești pigmenți nemodificați sunt dielectrici ce sunt caracterizați de sarcini electrice legate, și care nu conduc curentul electric.

Pigmenții anorganici industriali modificați pe bază de oxizii metalici semiconductori modificați pe bază de TiO₂ (formă cristalină de anatas sau rutil) sau ZnO, cu dimensiunea particulei cuprinsă între 1-50 microni din prezenta inventie se caracterizează prin aceea că suprafața particulelor funcționează ca un substrat pe care se depune printr-un procedeu chimic, din loc în loc, un strat de cationi ai metalelor tranzitionale sub forma unor clustere de cationi cu dimensiunea de câțiva nanometri, dimensiune care este cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm. Într-un exemplu de realizare din prezenta inventie, dimensiunea clustrelor formate din ioni ai metalelor tranzitionale este cuprinsă în intervalul 0,5-10 nm. Cele două medii au constante dielectrice diferite și din această cauză interfața nou formată, strat de cationi metalici-substrat semiconductor, generează o joncțiune electronică p-n. Aceast tip de joncțiune generează local o serie de proprietăți ce sunt explicate prin mecanica cuantică folosind formalismul lui Maxwell și teoria orbitalilor moleculari: delocalizarea electronilor, apariția câmpuri electrice locale ce generează dipoli electric cu degenerarea și delocalizarea orbitalilor moleculari. Pigmenții anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori conform inventiei prezintă activitate fotocatalitică în prezența radiației din spectrul vizibil.

Oxizii metalici semiconductori industriali nemodificați TiO₂ (formă cristalină de anatas sau rutil) sau ZnO, care sunt particulele anorganice bulk, sunt medii dieletrice în care nu există sarcini electrice libere, doar legate și de aceea au o constantă dielectrică „ε₀” cu o valoare ridicată. În cazul pigmentului de TiO₂ cristalin, banda de conduction (LUMO) (fig 1-1) este formată din orbitali liberi „3d” ai ionilor de titan, în timp ce banda de valență este formată din orbitalii „2p” ai oxigenului (HOMO) (fig 1-2). Ca urmare a faptului că nu există sarcini electrice libere sub formă de electroni de conduction, între cele două benzi este o diferență de energie numită Banda de energie interzisă (fig 1 E_{gap}). Pentru oxizii metalici semiconductori de tip TiO₂ sau ZnO valoarea benzii interzise de 3.2 eV. Acest nivel energetic corespunde domeniului spectral ultraviolet apropiat, cu lungimi de undă de 370 nm.

Clusterele de cationi metalici, ce sunt depuși sub formă de strat atomic pe

substratul format de suprafața particulei de oxid metalic semiconductor, în zona regiunii interfaciale a joncțiuni electronice p-n realizează delocalizarea și ridicarea degenerării orbitalilor de valență HOMO ai oxidului metalic semiconductor. Ca urmare a acestei delocalizări, valoarea energiei benzii interzise a oxidului metalic semiconductor se diminuează foarte mult, cu valoarea $\Delta E = E_{gap} - E_d$, unde E_{gap} valoarea energetică a benzii interzise normale, E_d valoarea energetică a benzii datorită ridicării degenerării delocalizării electronilor din orbitalul de valență sub influența clusterului, iar ΔE valoare diferență de scădere a energie electronilor delocalizați prin degenerare (fig. 2). Explicarea acestui fenomen se face prin teoria orbitalilor moleculari.

Metalele tranziționale cu orbitalele „d” extinse formează clustere stabile datorită suprapunerii favorabile a orbitalelor de valență. Proprietățile fizice și chimice ale grupurilor de ioni, sub formă de clustere, sunt foarte diferite de cele ale solidului în vrac cu aceeași compozиție. Diferența se datorează faptului că mare parte din ionii componenți ai clusterului formează un singur strat atomic la suprafața de depunere a joncțiunii electronice p-n. Formațiunile nanometrice de clustere cationice (fig 2-4), ce formează stratul joncțiunii electronice p-n, se caracterizează prin sarcini pozitive imobile, iar sarcina negativă este dată de electronii liberi delocalizați sub formă de nor electronic la suprafața clusterului (fig 2-5). Apare o separare a sarcinilor electrice, iar clusterul devine un dipol electric ce generează un câmp electric local (fig 2-6). Acest câmp electric se întrepătrunde cu electronii (fig 2-2) ce ocupă banda de valență (HOMO) a oxidului metalic semiconductor (TiO_2 - formă cristalină de anatas sau rutil - sau ZnO). Consecința acestui fenomen de întrepătrundere a câmpului electric (fig 2-6) duce la ridicarea degenerării și delocalizarea (fig 2-3) electronilor din banda de valență (HOMO), ceea ce face să scadă energia ($\Delta E = E_{gap} - E_d$) (fig 2-7) electronilor din banda de valență (HOMO) a oxidului metalic semiconductor. Drept urmare, valoarea energiei (E_d) dintre banda de conducție (fig 2-1) electronică (LUMO) și banda de valență (fig 2-2) (HOMO) se micșorează cu valoare ΔE , valoare ($\Delta E = E_{gap} - E_d$) care este direct proporțional cu intensitatea câmpului electric generat de sarcinile libere ale clusterului. În acest caz, energia necesară activării fotocatalitice a oxidului metalic semiconductor se face cu radiație din domeniul vizibil. Fenomenul este definit ca o cuplare plasmonică a orbitalilor electronici.

Se cunoaște din fizica cuantică și a nanoparticulelor că atunci când o sferă metalică cu dimensiunile unei nanoparticule este iradiată de o radiație electromagnetică, campul electric oscilant al acelei radiații (fig 3-1) face ca electronii de conducție de la suprafața nanoparticulei să oscileze în mod coherent sub influența campului electric inducție, câmp ce este caracterizat de variația în timp a vectorului intensitate electrică a câmpului electric. Norul de electroni de la suprafața nanoparticulei se deplasează (fig 3-2), apare o forță columbiană de atracție între norul de electroni delocalizați și sarcinile pozitive, fixe, forță columbiană direct proporțională cu vectorul intensitatea electrică a câmpului inductor și care generează oscilații ale norului de electroni liberi având drept consecință apariția unor dipoli electrici (fig 3-3) în material datorită undelor electromagnetice. Aceste oscilații ale densității de electroni liberi în raport cu sarcinile pozitive, generatoare de dipoli electric la suprafața materialului, se definesc ca PLASMON. Condiția de cuantificare a unui PLASMON este stabilită când frecvența luminii este în rezonanță cu frecvența de oscilație electronilor liberi din nanoparticulă, oscilație ce apare ca urmare a forței

columbiene de atracție între sarcinile electrice negative libere și sarcinile pozitive fixe.

Clusterele cationice nanometrice au dimensiuni mult mai mici decât semiperioda lungimii de undă din domeniul vizibil, iar sarcinile electrice libere formează un nor electronic la suprafața lor. De aceea, la iradierea cu radiație electromagnetică din spectru vizibil (fig 4-1), propagarea în spațiu a câmpului electric al acestei radiații destabilizează norul de electroni liberi ai clusterului (fig 4-2) și realizează o distribuție spațială a sarcinilor electrice. Această redistribuție periodică a sarcinilor electrice libere din cluster, în funcție de orientarea vectorului intensitate a câmpului electric, generează apariția unui moment de dipol variabil în zona interfacială a clusterului, similar unui plasmon (fig 4-3). În zonă p-n formeză un plasmon de suprafață localizat (localized surface plasmon – LSP), la interfață căreia apare fenomenul de rezonanță a electronilor liberi în raport cu vectorul intensitate al câmpului (rezonanță plasmonică de suprafață - surface plasmon resonance SPR). Deși unda electromagnetică este reflectată în totalitate la interfață, datorită fenomenului de rezonanță plasmonică, mișcarea electronilor liberi ai clusterului sub acțiunea vectorului intensitate câmp electric (fenomen denumit undă plasmon polariton de suprafață) generează un câmp electric plasmonic de radiații care pătrunde în substratul de oxid metalic semiconductor (fig 4-4). Deoarece joncțiunea p-n, în zona interfacială substrat semiconductor – strat metalic, are rolul de a cupla plasmonii orbitalii de valență (HOMO) din oxidul metalic semiconductor (fig 4-5), câmpul electric plasmonic de radiații care pătrunde în substratul de oxid metalic semiconductor acționează asupra orbitalilor electronici ai benzi de valență (HOMO), unde generează o serie de perechi electroni – goluri. Golurile sunt fixe, în banda de valență (HOMO), dar electronii generați de goluri migrează sub acțiunea câmpului electric în banda de conducție (LUMO), producându-se excitarea oxidului metalic semiconductor. Ca atare, sub acțiunea câmpului electric al luminii din spectrul vizibil, fenomenul de rezonanță plasmonică a electronilor liberi din cluster transmite energia radiației electromagneticice a luminii electronilor de valență cu obținerea stării de excitare a particulei de oxid metalic semiconductor, generând injectarea de electroni de valență în banda de conducție (LUMO) și apariția de goluri în banda de valență (HOMO). Particula de oxid metalic semiconductor excitată poate transmite energia astfel obținută către speciile moleculare preabsorbite la suprafață să, în special către oxigenul molecular pe care îl excită cu formarea de specii de oxigen singlet.

Fenomenul photocatalitic generat de plasmonii de suprafață este o consecință directă a formalismului din ecuațiile lui Maxwell, oscilațiile plasmonice fiind de fapt o cuantificare a oscilațiilor electronilor liberi. Explicarea fenomenului se face plecând de la teoria orbitalilor moleculari folosind teoria împrăștirii lumini a lui Rayleigh și soluția Mie la ecuațiile lui Maxwell (cunoscută și sub numele de soluția Lorenz – Mie – Debye sau împrăștirea Mie – MIE scattering), soluție ce descrie împrăștirea unei unde plane electromagneticice într-o sferă omogenă. Conform teoriei împrăștirii lui Rayleigh lungimea de undă a radiației electromagneticice care generează fenomenul de rezonanță plasmonică de suprafață depinde de dimensiunile clusterelor din cationul metalic depuse pe suprafața cristalului de oxid metalic semiconductor, și nu sunt influențate de dimensiunile suportului. Cum aceste dimensiuni ale clusterului variază de la 0,5 nm până la 15 nm, preferabil de la 0,5 până la 10 nm, excitarea photocatalitică a pigmentului produs prin prezenta inventie poate varia pe întreg

domeniu spectral vizibil.

Astfel, oxizii metalici semiconductori modificați conform inventiei având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 microni cu suprafața decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d pot fi folosiți în diverse compozitii cu o largă aplicabilitate industrială. Pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor dezvoltuit în prezența inventie duce, prin adăugarea lui la diferite formulari/compozitii, la formarea unor suspensii/soluții omogene care nu se separă și rămân stabile în timp. Din acest motiv pot fi incorporate într-o mare varietate de compozitii.

Într-un exemplu de realizare preferat, pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor sau pigmenul anorganic industrial modificat dezvoltuit de prezența inventie poate fi folosit pentru obținerea unor compozitii pe baza de/matrice de, dar fără a fi limitate la, vopseluri, sau orice compozitie de acoperire a suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție pe baza de/matrice răsină, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramică industrială.

Într-un alt exemplu de realizare preferat, pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor modificat sau pigmentul anorganic industrial dezvoltuit în prezența inventie poate fi adăugat în diferite materiale de construcții ca, dar fără a fi limitate la, gleturi, betoane, mortare, ciment, hârtie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurațare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurațare sau filler de umplutură.

Într-un alt exemplu de realizare preferat, pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor modificat sau pigmentul anorganic industrial modificat dezvoltuit în prezența inventie poate fi încorporat în produse farmaceutice cu efect de distrugere a factorilor patogeni nosocomiali, de preferință bactericid, sau în produse cosmetice, inclusiv cele pentru protecție solară, sau pentru tratamentul dermatitelor de origine microbiană. Bineînțeles că aceasta incorporare are loc după efectuarea unor procedee de purificare și, eventual sterilizare, cunoscute unui specialist în domeniul farmaceutic.

Compozitiile astfel obținute sunt caracterizate de activitate biocidă sub influența radiației din domeniu vizibil dar și în absența ei. Astfel, compozitiile mentionate, au un efect puternic bactericid atât la lumină cât și la întuneric. În laborator internațional, acreditat de autorități de certificare, s-a confirmat că pigmentul dopat conform inventiei are activitate antivirală pe virusul *Coronavirus 229E* (ATCC VR-740). Testarea activității antivirale s-a făcut în conformitate cu Standardul ISO 27447: 2019. Ceramică fină (materiale ceramice avansate, materiale ceramice tehnice avansate) – Metode de testare pentru activitatea antivirală a materialelor fotocatalitice semiconductoare. Pentru testare s-a inoculat produsul – masă de pigmenți anorganici industriali modificați - cu *Coronavirus 229E* (ATCC VR-740). În același laborator internațional, acreditat de autorități de certificare, s-a confirmat că pigmentul anorganic industrial modificat conform inventiei are activitate antibacteriană pe tulpi de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC-15442), *Escherichia coli* (ATCC 10536), *Staphylococcus aureus* (ATCC-6538), *Enterococcus hirae* (ATCC-10541), levuricidă și antifungică pe *Candida albicans* (ATCC 10231), *Aspergillus niger* CECT-2807 (ATCC 6275) și *Penicillium pinophilum* CECT-2912 (ATCC-9644).

Testarea eficienței antimicrobiene a acestor pigmenti anorganici industriali modificați s-a făcut conform Standardului de testare ISO 27447: 2009 și EN ISO 14885.

O altă caracteristică importantă a acestor compozitii este că, prin introducerea pigmentilor anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori având dimensiunea particulei cuprinsă între 1-50 microni cu suprafața decorată de clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale de tip d în diverse compozitii, se obțin compozitii stabile în timp, care nu sunt toxice pentru uzul uman și care au o bună activitate bactericidă atât sub influența radiației din domeniul vizibil cât și la întuneric.

Un avantaj major al pigmentilor anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori dezvăluiti de prezenta invenție este că sunt netoxici și pot fi folosiți în siguranță pe pielea omului și animalelor. De asemenea pot fi folosiți pentru acoperirea suprafețelor cu care un om vine în contact fară a avea niciun efect secundar negativ asupra stării de sănătate a acestuia.

într-un al doilea obiect al prezentei cereri, este furnizat un procedeu industrial de obținere a unui pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor selectat din TiO_2 rutil și anatas sau ZnO care cuprinde următoarele etape:

- se agită o soluție apoasă bazică de $NaOH$ 1M la temperatura camerei pentru cel puțin 30 de minute până la obținerea unei soluții omogene;
- se adaugă la soluția de la punctul a) o sare de forma MX , unde M este un metal tranzițional de tip d, cu continuarea agitării la temperatura camerei pentru încă cel puțin 30 de minute;
- se adaugă lent oxidul metalic semiconductor nemodificat sub forma de pulbere cu dimensiuni ale particulei de semiconductor între 1-50 microni la soluția de la punctul b și se continuă agitarea pentru încă 1h până la 1,5h, preferabil 1h după ce a fost adăugată întreaga cantitate de oxid;
- se ridică temperatura soluției la 95-100°C cu continuarea agitării pentru încă o oră;
- se lasă în repaus soluția astfel obținută pentru a se obține suspensia concentrată de pigment anorganic industrial modificat pe bază oxid metalic semiconductor,
- optional, se separă din suspensie faza solidă care conține pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor, prin metode de separare cunoscute specialistului în domeniu

unde suspensia are raportul între pigment anorganic industrial modificat pe bază oxid metalic semiconductor și apă de 1 la 1,5 părți în greutate.

Într-un alt exemplu de realizare, conținutul de ioni ai metalelor tranziționale de tip d, adică conținutul de ioni de Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co, care formează clusterere poate varia în intervalul 1-4%, mai preferat 2-3% și cel mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

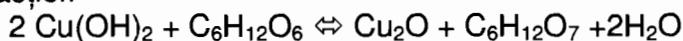
Într-un exemplu de realizare din prezenta invenție, cationii ce se depun pe suprafața particulei oxiziilor metalici semiconductori din prezenta invenție, sunt obținuți folosind săruri solubile de forma MX , unde M este un metal tranzițional de tip d și X este ales, în mod preferat, dintre SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^- . Într-un exemplu de realizare preferat, metalele tranziționale de tip d sunt selectate dintre Au, Ag, Cu, Ni,

Fe, V, Cr, Co. Cele mai bune rezultate privind efectul bactericid au fost obținute cu oxizi metalici semiconductori care au ioni de Au, Ag și Cu. Dintre acestea sunt preferați azotați și sulfati de Au, Ag, Co, Cr, Cu și Mn, cel mai preferat fiind sulfatul de Cu.

Oxidul metalic semiconductor nemodificat folosit ca materie primă este ales dintre TiO_2 anatas, TiO_2 rutil sau ZnO cu dimensiuni micrometrice cuprinse în intervalul 1-50 microni. Astfel, avantajul major al pigmentului anorganic industrial modificat pe bază de oxizi metalici semiconductori pornind de la materia primă cu dimensiune micrometrică este acela că, aceștia se pot încorpora sub formă de pulbere sau soluție în diverse compozitii care duc la obținerea unor formulări care nu se separă, rămânând omogene.

Suplimentar, procedeul de obținere mai poate cuprinde și o etapă de reducere a ionului metalic de la o stare de oxidare superioară (de exemplu de la M^{2+}) la o stare de oxidare inferioară (de exemplu M^{1+}) după etapa b și înainte de etapa de adăugare a oxidului metalic semiconductor. Un exemplu de realizare preferat în mod particular din prezenta cerere este acela de reducere a Cu^{2+} la Cu^{1+} . Reducerea la o stare inferioară de oxidare are la bază o reacție redox care folosește glucoza ca agent reducător.

În urma acestei etape, glucoza este oxidată la acidul gluconic cu formarea de Cu_2O conform reacției:



Suspensia concentrată care conține pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 microni cu suprafața decorată cu ioni ai metalelor tranziționale de tip d obținut prin procedeul descris de prezenta inventie poate fi folosită ca atare și adăugată în diferite compozitii cu un domeniu larg de aplicabilitate industrială.

Suspensia concentrată care conține pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor având dimensiunea particulei în intervalul 1-50 microni cu suprafața decorată cu ioni ai metalelor tranziționale de tip d obținut în etapa (e) a procedeului poate fi uscată și calcinată în cuptoare de calcinare la o temperatură de 200°C timp de 3 ore. Masa de substanță uscată obținută după calcinare este măcinată până la granulația dorită folosind diferite dispozitive de măcinare ca, dar fară a fi limitată la, mori cu bile. Această etapă de calcinare este folosită atunci când se obțin oxizi metalici semiconductori modificați cu suprafața decorată cu clusteri formați de ioni metalici tranziționali în stare inferioară de oxidare și care sunt instabili în soluție.

Pulberea obținută după etapa de măcinare poate fi folosită la fel ca și soluția în diferite compozitii pentru a le imbunătății efectul bactericid sau fotocatalitic.

Acest procedeu de obținere este foarte avantajos pentru ca materia prima este ieftină și este ușor de procurat.

Un alt avantaj al procedeului este acela că se obțin randamente foarte bune de aproximativ 40% de pigmenti anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori cu caracteristicile din prezenta inventie comparativ cu procedeele folosite în stadiul tehnicii care pleaca de la precursori sau care duc la obținerea de nanoparticule cu randamente foarte scazute, de maxim 5-7%.

Înca un avantaj al procedeului este acela că nu rezultă compuși toxici, astfel că acest procedeu de obținere poate fi considerat ca făcând parte din chimia „verde”

ecologică.

Procedeul tehnic dezvăluit în prezenta inventie folosește ca materie primă pentru fabricarea pigmentului anorganic industrial modificat cu proprietăți photocatalitice oxizi metalici semiconductori de proveniență industrială - cunoscuți și sub denumirea de cristale vrac sau bulk - selectați din TiO₂ (formă cristalină de anatas sau rutil) sau ZnO. Folosirea unor particule care au dimensiuni micrometrice și care sunt de folosință industrială, este dictată de necesitatea obținerii unor particule care să respecte cerințele legate de protecția mediului și de cerințele tehnologice ale diferitelor formulări industriale.

Pentru depunerea și formarea clusterelor de cationi metalici pe suprafața particulelor de oxid metalic semiconductor cu dimensiuni micrometrice se folosește o tehnică de precipitare hidrotermală a unor săruri ale metalor tranzitionale tratate în mediu alcalin. Se obțin oxizi care la temperatură se depun pe suprafața cristalului de oxid metalic semiconductor. Suportul folosit pentru depunerea clusterelor este TiO₂ (formă cristalină de anatas sau rutil) sau ZnO cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 1-50 micrometrii.

Avantajele acestui procedeu este că se obțin randamente ridicate (aproximativ 40%), este relativ simplu de realizat, deoarece nu folosește precursori de oxizi metalici semiconductori și reacția este relativ ușor de controlat. De asemenea, ionii metalici folosiți pentru a forma clusterele - sunt cationi de metale tranzitionale care pot forma ioni divalentă de tipul Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr, Co și nu numai, putând fi folosit orice metal tranzitional care are orbitalul „d” neocupat. Prin procedeul dezvăluit în prezenta inventie, se obțin pigmentii anorganici industriali modificati pe bază de oxizi metalici semiconductori care au depuse clustere de ioni metalici, cuprinse în intervalul 1-4% procente de masă ion metalic tranzitional M raportat la masa de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție. Într-un exemplu de realizare mai preferat, se obțin pigmentii anorganici industriali modificati pe bază de oxizi metalici semiconductori care au depuse clustere de ioni metalici, cuprinse în intervalul 2-3% procente de masă ion metalic tranzitional M raportat la masa de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție. Într-un exemplu de realizare și mai preferat, se obțin pigmentii anorganici industriali modificati pe bază de oxizi metalici semiconductori modificati care au depuse 2% procente de masă clustere de ioni metalici formați din ioni metalici tranzitional M raportat la masa de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

Un alt obiect al prezentei inventii este furnizarea unor compozitii care să cuprindă pigmentul anorganic industrial modificat pe baza de oxizi metalici semiconductori conform inventiei care sunt obținuți prin adăugarea suspensiilor numiților pigmenti anorganici industriali modificati pe bază de oxizi metalici semiconductori în diverse compozitii.

Într-un exemplu de realizare preferat, suspensia concentrată de pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor (denumit și pigment anorganic industrial modificat) poate fi folosită pentru obținerea unor compozitii ca, dar fără a fi limitate la, vopseluri, sau orice compozitie de acoperire a suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție, răsină, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

Într-un alt exemplu de realizare preferat, suspensia concentrată de pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic (denumit și pigment anorganic

industrial modificat) conform inventiei poate fi adaugata in diferite materiale de constructii ca, dar fara a fi limitate la, gleturi, betoane, mortare, ciment, hartie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protectie polimerice si bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocuratare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de constructie cu rol de autocuratare sau filler de umplutura.

Intr-un alt exemplu de realizare preferat, suspensia concentrata de pigment anorganic industrial modificat pe baza de oxid metalic semiconductor (sau pigment anorganic industrial modificat) conform inventiei poate fi incorporata in produse farmaceutice cu efect de distrugere a factorilor patogeni nosocomiali, de preferinta bactericid, sau cosmetice, inclusiv cele pentru protectie solară. Bineintele ca acestea vor fi obtinute folosind metode suplimentare de purificare si, respectiv sterilizare, cunoscute unui specialist in domeniul farmaceutic.

Un alt obiect al prezentei inventii este furnizarea unor compozitii care sa cuprindă pigmentii anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductor modifikat (denumit și pigment anorganic industrial modificat) conform inventiei sub formă de pulbere care sunt obtinute prin încorporarea acesteia în diverse compozitii.

Intr-un exemplu de realizare preferat, pulberea de pigment anorganic industrial modificat pe baza de oxid metalic semiconductor (denumit și pigment anorganic industrial modificat) conform inventiei poate fi înglobata in diverse compozitii ca, dar fara a fi limitate la, vopseluri, sau orice compozitie de acoperire a suprafetelor cu rol decorativ sau de protectie, răsină, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

Intr-un alt exemplu de realizare preferat, pulberea de pigment anorganic industrial modificat pe baza de oxid metalic semiconductor (denumit și pigment anorganic industrial modificat) conform inventiei poate fi înglobata in diferite materiale de constructii ca, dar fara a fi limitate la, gleturi, betoane, mortare, ciment, hartie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protectie polimerice si bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocuratare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de constructie cu rol de autocuratare sau filler de umplutura.

Intr-un alt exemplu de realizare preferat, pulberea de pigment anorganic industrial modificat pe baza de oxid metalic semiconductor (denumit și pigment anorganic industrial modificat) conform inventiei poate fi încorporata in produse farmaceutice cu efect de distrugere a factorilor patogeni nosocomiali, de preferinta bactericid, sau cosmetice, inclusiv cele pentru protectie solară. Bineintele ca acestea vor fi obtinute folosind metode suplimentare de purificare si, respectiv sterilizare, cunoscute unui specialist in domeniul farmaceutic.

Intr-un alt obiectiv al prezentei inventii, este furnizata o metoda de distrugere a factorilor patogeni nosocomiali care cuprinde aplicarea oricareia dintre compozitiile care cuprind pigmentul anorganic industrial pe baza de oxizi metalici semiconductor (denumit și pigment anorganic industrial modificat) din prezenta inventie pe suprafața care se dorește a fi protejată de factorii patogeni sau pe suprafața care se dorește a fi igienizată; și expunerea suprafeței astfel acoperite la radiația luminoasă din domeniul vizibil sau la întuneric.

Inventia va fi ilustrata mai detaliat cu ajutorul urmatoarelor exemple de

realizare care nu trebuie interpretate în niciun fel ca limitând prezenta descriere.

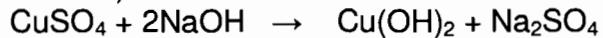
Exemple de realizare

Exemplul 1: Obținerea TiO_2 (formă cristalină rutil sau anatas) care are suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} (pigment anorganic industrial pe bază de TiO_2 , rutil sau anatas, modificat cu clustere de Cu^{2+})

Se realizează o soluție apoasă de 150 litri de NaOH 1 Molar și se agită la temperatura ambientală pentru a se obține omogenizarea acestei soluții. NaOH este adăugat în exces în reacție pentru că această reacție este favorizată de un pH bazic optim de aproximativ 9-10.

La această soluție apoasă de NaOH 1M, se adaugă o cantitate de $CuSO_4$ pentahidratat calculată astfel încât să se obțină procentul dorit de ioni metalici depuși pe TiO_2 (de exemplu, pentru a se obține TiO_2 care are depus 2% procente de masă de ioni de Cu^{2+} raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție, se adaugă 8Kg de $CuSO_4$ pentahidratat). Această cantitate de $CuSO_4$ va fi calculată de către un specialist în domeniu pentru a obține procentul dorit de cluster de Cu^{2+} depus pe TiO_2 . Acest procent poate varia în intervalul 1-4% ioni de Cu^{2+} , iar cantitatea de $CuSO_4$ care trebuie adăugată va fi calculată în funcție de procentul de Cu^{2+} care se dorește a fi depus pe oxidul metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

$CuSO_4$ este o sare solubilă a cuprului care în prezența de NaOH produce $Cu(OH)_2$ (bază greu solubilă)



După ce are loc această reacție, se adaugă lent o cantitate de 100 kg TiO_2 (anatas sau rutil). Această adăugare are loc cu agitare continuă, agitare care este continuată între 1 ora și 1,5 ore, preferabil 1 oră, după terminarea adăugării întregii cantități de TiO_2 .

După această etapă, se încălzește tot amestecul de reacție la aproximativ 95-100°C cu agitarea continuă pentru încă o oră. La această temperatură, $Cu(OH)_2$ se oxidează la Cu_2O și ionul de Cu^{2+} se depune pe suprafața particulei de TiO_2 . Se lasă suspensia obținută în repaus, la temperatura camerei, pentru a se răci și pentru separarea fazelor.

După răcire, se obține o suspensie concentrată care conține ca produs majoritar TiO_2 având dimensiunea particulelor cuprinsă în intervalul 1-50 microni și care are suprafața decorată cu clustere de Cu^{2+} cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, preferabil 0,5-10 nm (pigmentul anorganic industrial pe bază de TiO_2 , rutil sau anatas, modificat cu clustere de Cu^{2+}). Ca produs secundar, suspensia apoasă conține Na_2SO_4 și NaOH nereacționat care are rolul de a menține un pH bazic în jur de 9-10. pH-ul bazic are rolul de a proteja TiO_2 cu suprafața decorată cu clustere formate din ioni de Cu^{2+} care ar fi atacați la o valoare a pH-ului mai mică de 9. Astfel, excesul de NaOH are un rol dublu: favorizează desfasurarea reacției cu obținerea pigmentului anorganic industrial pe bază de TiO_2 modificat cu clustere de Cu^{2+} și menține produsul obținut păstrând o valoare a pH-ului bazică.

Într-un exemplu de realizare preferat, suspensia concentrată se lasă în repaus peste noapte pentru decantare.

Faza solidă care conține particule TiO_2 având dimensiune micrometrică și care au suprafața decorată cu clustere de Cu^{2+} cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, preferabil 0,5-10 nm, se depune pe baza vasului, iar soluția apoasă care

conține produși secundari de reacție și excesul de NaOH nereacționat va fi îndepărtat prin una din metodele cunoscute specialistului în domeniu.

În acest exemplu de realizare se obține TiO₂ care are dimensiunea cristalului între 1-50 micrometrii și are suprafața decorată cu 2% Cu²⁺ procente de masă raportate la cantitatea totală de TiO₂ nemodificat introdus în reacție.

Faza solidă obținută se poate folosi ca atare pentru fabricarea compozițiilor de rășini de acoperire pe bază de apă de tipul vopselurilor lavabile, a altor compozиii de rășini de acoperire a suprafețelor realizate cu solvent pe bază de apă, pentru prepararea produselor cosmetice, sau pentru preparare de materiale de construcții de tipul ceramicelor, dar fără a fi limitate la aceste produse.

Dacă se dorește să se obțină sub formă de pulbere uscată, faza solidă se usucă în cuptoare de calcinare la 150°C și apoi se macină până la granulația dorită în, de exemplu, dar fără a fi limitată la, mori cu bile și se introduce în compozиiiile dorite.

Exemplu 2: Obținerea TiO₂ (formă cristalină rutil sau anatas) care are suprafața particulei decorată cu clustere de Cu¹⁺ (pigment anorganic industrial pe bază de TiO₂, rutil sau anatas, modificat cu clustere de Cu¹⁺)

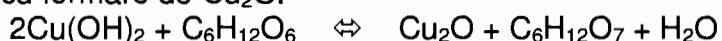
Se realizează o soluție apoasă de 150 litri de NaOH 1 Molar și se agită temperatura ambientală pentru a se obține omogenizarea acestei soluții. NaOH este adăugat în exces în reacție pentru că această reacție este favorizată de un pH bazic optim de aproximativ 9-10.

La această soluție apoasă de NaOH 1M, se adaugă o cantitate de CuSO₄ pentahidratat calculată astfel încât să se obțină procentul dorit de ioni metalici depuși pe TiO₂ (de exemplu, pentru a se obține TiO₂ care are depus 2% ioni de Cu²⁺ procente de masă raportate la greutatea totală a TiO₂ nemodificat introdus în reacție, se adaugă 8 Kg de CuSO₄ pentahidratat). Această cantitate de CuSO₄ va fi calculată de către un specialist în domeniu pentru a obține procentul dorit de cluster de Cu²⁺ depus pe TiO₂. Acest procent poate varia în intervalul 1-4% ioni de Cu²⁺, iar cantitatea de CuSO₄ care trebuie adăugată va fi calculată în funcție de procentul de Cu²⁺ care se dorește a fi depus pe oxidul metalic semiconductor.

CuSO₄ este o sare solubilă a cuprului care în prezența de NaOH produce Cu(OH)₂ (bază greu solubilă)



După ce are loc reacția de formare a bazei greu solubile de cation, sub agitare continuă, se realizează reacția de reducere a cuprului de la Cu²⁺ la Cu¹⁺ folosind o reacție redox. Ca agent reducător se folosește glucoza care se oxidează la acid gluconic cu formare de Cu₂O.



După ce are loc această reacție, se adaugă lent o cantitate de 100 kg TiO₂ (anatas sau rutil). Această adăugare are loc cu agitare continuă, agitare care este continuată între 1 ora și 1,5 ore, preferabil 1 oră, după terminarea adăugării întregii cantități de TiO₂.

După această etapă, se încălzește lent tot amestecul de reacție la aproximativ 95-100°C (cu creșterea lentă a temperaturii de 2°C/minut) etapă când are loc depunerea ionilor de Cu¹⁺ pe suprafața particulei de TiO₂. Agitarea aceastei soluții este continuată pentru inca 1 oră-1,5 ore, preferabil 1 oră.

Suspensia concentrată se lasă în repaus peste noapte pentru decantare.

Faza solidă care conține TiO_2 având dimensiunea micrometrică și suprafața decorată cu clustere de Cu^{1+} cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, mai preferabil 0,5-10 nm, se depune pe baza vasului, iar soluția apoasă care conține produși secundari de reacție ($C_6H_{12}O_7$ și excesul de NaOH nereacționat) va fi îndepărtată prin una din metodele cunoscute specialistului în domeniu.

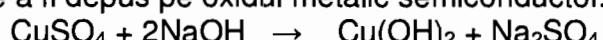
În acest exemplu de realizare se obține TiO_2 având dimensiunea particulei între 1-50 micrometrii și suprafața decorată cu clustere de 2% Cu^{1+} procente de masă raportate la cantitatea totală de TiO_2 nemodificat introdus în reacție cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, mai preferabil 0,5-10 nm..

Deoarece pigmentul anorganic industriale modificat pe bază de oxid metalic semiconductor are suprafața decorată cu clustere formate din ioni de Cu^{1+} , care este instabil, se recomandă uscarea și calcinarea soluției în cuptoare de calcinare la o temperatură de $200^{\circ}C$, timp de 3 ore. Masa obținută la calcinare se macină până la granulația dorită în, de exemplu, dar fără a fi limitat la, mori cu bile și pulberea obținută se folosește pentru obținerea diferitelor compozitii.

Exemplul 3: Obținerea ZnO care are suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} (pigment anorganic industrial pe bază de ZnO modificat cu clustere de Cu^{2+})

Se realizează o soluție apoasă de 150 litri de NaOH 1 Molar și se agită la temperatura ambientală pentru omogenizarea acesteia. NaOH este adăugat în exces în reacție pentru că această reacție este favorizată de un pH bazic optim de aproximativ 9-10.

La această soluție de NaOH 1M, se adaugă o cantitate de $CuSO_4$ pentahidratat calculată astfel încât să se obțină procentul dorit de ioni metalici depuși pe ZnO (de exemplu, pentru a se obține ZnO care are depus 2% ioni de Cu^{2+} procente de masă raportat la cantitatea totală de ZnO nemodificat introdus în reacție, se adaugă 8 Kg de $CuSO_4$ pentahidratat). Această cantitate de $CuSO_4$ va fi calculată de către un specialist în domeniu pentru a obține procentul dorit de cluster de Cu^{2+} depus pe ZnO. Acest procent poate varia în intervalul 1-4% ioni de Cu^{2+} , iar cantitatea de $CuSO_4$ care trebuie adăugată va fi calculată în funcție de procentul de Cu^{2+} care se dorește a fi depus pe oxidul metalic semiconductor.



După ce are loc această reacție, se adaugă lent o cantitate de 100 kg ZnO. Această adăugare are loc cu agitare continuă, agitare care este continuată între 1 h și 1,5 h, preferabil 1 h după terminarea adăugării întregii cantități de ZnO.

După această etapă, se încălzește tot amestecul de reacție la aproximativ $95-100^{\circ}C$ cu agitarea continuă pentru încă o oră. La această temperatură, $Cu(OH)_2$ se oxidează la CuO și ionii de Cu^{2+} se depun pe suprafața particulei de ZnO. Se lasă suspensia obținută în repaus, la temperatura camerei, pentru a se răci și pentru separarea fazelor.

După răcire, se obține o suspensie concentrată care conține ca produs majoritar ZnO având dimensiunea cuprinsă în intervalul 1-50 microni și care are depuse pe suprafața particulei de ZnO clustere de Cu^{2+} cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, mai preferabil 0,5-10 nm. Ca produs secundar, suspensia apoasă conține Na_2SO_4 și NaOH nereacționat care are rolul de a menține un pH bazic în jur de 9-10. Astfel, excesul de NaOH are un rol dublu: favorizează desfășurarea reacției cu obținerea ZnO cu clustere de Cu^{2+} și menține produsul

obținut păstrând o valoare a pH-ului bazică.

Într-un exemplu de realizare preferat, suspensia concentrată se lasă în repaus peste noapte pentru decantare.

Faza solidă conține ZnO având dimensiunea micrometrică și suprafața particulei decorată cu clustere de Cu²⁺ cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, mai preferabil 0,5-10 nm (**pigment anorganic industrial pe bază de ZnO modificat cu clustere de Cu²⁺**) se depune pe baza vasului, iar soluția apoasă care conține produși secundari de reacție și excesul de NaOH nereacționat va fi îndepărtată prin una din metodele cunoscute specialistului în domeniu. După uscare, faza solidă se usucă în cuptoare de calcinare la 350°C și apoi se macină până la granulația dorită în, de exemplu, dar fără a fi limitat la, mori cu bile și se introduce în compozitiile dorite.

În acest exemplu de realizare se obține ZnO care are dimensiunea particulei între 1-50 micrometri și are suprafața particulei decorată cu 2% Cu²⁺ procente de masă raportat la cantitatea totală de ZnO nemodificat introdus în reacție(**pigment anorganic industrial pe bază de ZnO modificat cu clustere de Cu²⁺**)

Faza solidă obținută se poate folosi ca atare pentru fabricarea compozitiilor de rășini de acoperire pe bază de apă de tipul vopselurilor lavabile, a altor compoziti de rășini de acoperire a suprafețelor realizate cu solvent pe bază de apă, pentru prepararea produselor cosmetice, sau pentru preparare de materiale de construcții de tipul ceramicelor, dar fără a fi limitate la aceste produse.

Analizele compușilor descriși de prezența inventie

Test de eficiență antibacteriană realizat într-un laborator de microbiologie de nivel universitar– figura 5

Pentru a testa eficiența antimicrobiene a pigmentelor anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori, așa cum este descris în prezența inventie, s-au încorporat acești pigmenti într-o bază de rășină. Testarea s-a făcut pe baza metodei difuzimetrice (Kirby-Bauer). Pe o placă Petri s-a însămânat o cultură de *Candida albicans* (ATCC 10231). Pe placă s-a adugat câte 1 mL de soluție de compoziție de rășini de acoperire realizată cu pigmenti anorganici industriali pe bază de TiO₂ modificați cu clustere de Cu²⁺(poziția 3), vopsele cu ioni de argint (poziția 2), vopsea biocidă cu benzotiazol (poziția 4), vopsea normală cu conținut de pigment nemodificat de TiO₂ (poziția 1), precum și o soluție concentrată de TiO₂ nanometric dopat cu Ag (poziția 5). Placa s-a lăsat la incubat la 37°C timp de 24 ore, apoi s-au citit rezultatele. Eficiența antibacteriană s-a evaluat prin măsurarea diametrului de inhibiție din jurul fiecărei soluții. Pentru pigmentul anorganic industrial pe baza de oxid metalic semiconductor dezvăluit în prezența inventie, diametrul zonei de inhibiție este cel mai mare (aproximativ 2 cm) comparativ cu ceilalți compuși, care au avut diametru de inhibiție mult mai mic (pentru vopseau biocidă cu benzotiazol diametrul a fost de aproximativ 1cm, pentru vopseaua pe bază de ioni de Ag diametrul zonei de inhibiție a fost de maxim 0,5 cm). Deci, pigmentul anorganic industrial modificaț pe bază de TiO₂ cu clustere de Cu²⁺ dezvăluit și obținut în prezența inventie, și-a demonstrat efectul bactericid asupra culturii de *Candida*.

Pigmentii anorganici industriali modificați dezvăluți de prezenta inventie au fost testați pentru verificarea activității bactericide folosindu-se următoarele tulpini de bacterii: *Pseudomonas aeruginosa* CECT-116 (ATCC-15442), *E. Coli* CECT-405 (ATCC 10536), *Staphylococcus aureus* CECT-239 (ATCC-6538) și *Enterococcus*

hirae CECT-4081 (ATCC-1054).

Pigmenții anorganici industriali modificați dezvăluți de prezenta inventie au fost testați pentru verificarea activității antivirale conform Standardul ISO 27447: 2019. Ceramică fină (materiale ceramice avansate, materiale ceramice tehnice avansate) – Metode de testare pentru activitatea antivirală a materialelor photocatalitice semiconductoare. Testarea activității antivirale s-a făcut folosind tulpieni virale de Coronavirus 229E (ATCC VR-740). Rezultatele au indicat că pigmenții anorganici modificați, obținuți prin prezenta inventie au activitate antivirală.

Testele au evidențiat efectul bactericid asupra acestor tulpieni de bacterii în absența luminii cât și sub influența radiației luminoase din spectrul vizibil. Aceste teste au fost efectuate în conformitate cu standardul european EN ISO 14885

Exemple de compozиii care cuprind pigmentul anorganic industrial modificat conform inventiei.

Compoziția de vopsea pentru diferite suprafete (perete, lemn, metal), se prepară prin adăugarea la 9 (nouă părți) de vopsea a unei părți de suspensie care conține pigmentul anorganic industrial pe bază de TiO_2 cu suprafața particulei decorată cu clustere de 2% Cu^{2+} .

Pentru compozиii de rășini epoxidice pe bază de apă se pot formula următoarele exemple de realizare: s-a cântărit o cantitate de suspensie de pigment anorganic industrial modificat conform inventiei cantitate calculată în aşa fel încât să avem 1 parte suspensie la 5 părți rășină totală și s-a amestecat în baza de rășină. Se omogenizează și apoi se amestecă cu întăritorul și se aplică pe suport.

Pentru realizarea de acoperiri de pardoseli cu trafic ridicat, se prepară rășini de acoperie, se omogenizează prin metodele cunoscute și apoi se aplică pe pardoseli.

Pentru prepararea unor compozиii pe bază de gel potrivit pentru acoperirea diverselor suprafete, s-a adăugat 10% procente în greutate de pulbere de pigment anorganic industrial pe bază de TiO_2 cu suprafața particulei decorată cu 2% Cu^{2+} procente de masă raportat la cantitatea totală de TiO_2 nemodificat introdus în reacție. Gelul obținut poate fi folosit pentru fabricarea diferitelor forme de fibră de sticlă.

Pentru prepararea unei compozиii pe bază de rășină folosită la impregnarea țesăturilor de tip foaie de cort și pelicule flexibile de acoperire, s-a amestecat 1 parte suspensie pigment anorganic industrial pe bază de TiO_2 cu suprafața particulei decorată cu clustere de 2% Cu^{2+} procente de masă raportat la cantitatea totală de TiO_2 nemodificat introdus în reacție cu 5 părți de rășină. Amestecul a fost omogenizat și a fost aplicat pe diverse suporturi textile.

Pentru prepararea compozиiilor de email ceramic, s-a folosit atât pulbere de pigment anorganic industrial pe bază de TiO_2 cu suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} și pigment anorganic industrial pe bază de ZnO cu suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{1+} cât și suspensie de TiO_2 cu suprafața particulei decorată cu clustere formate de ioni de Cu^{2+} (5,10 și 20% părți în greutate) în baza de email pentru acoperirea vaselor de bucătarie, în special a farfurii.

Pentru prepararea materialelor de construcții de pavare de tipul pavele, biscuiți/dale ceramice, s-au depus pulberi de pigment anorganic industrial pe bază de TiO_2 cu suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} și pigment anorganic industrial pe bază de ZnO cu suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} . S-au obținut produse cu proprietăți photocatalitice și catalitice foarte bune.

Pentru prepararea diferitelor formulări farmaceutice, s-au folosit pigment anorganic industrial pe bază de ZnO cu suprafața particulei decorată cu clustere de Cu²⁺ și TiO₂ cu suprafața particulei decorată cu clustere de Cu²⁺ care au fost introduse în creme, unguente și alte produse cosmetice care au fost testate. Acestea au dat rezultate foarte bune pentru combaterea diferitelor micoze și dermatomicoze provocate de diversi factori patogeni.

Concluzii

Prezenta inventie furnizează pigmenți anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori care prezintă activitate fotocatalitică în prezenta luminii din spectrul vizibil și activitate catalitică în absența luminii (la întuneric). Combinatia de caracteristici ale pigmenților anorganici industriali modificați din prezenta inventie, anume dimensiunea particulei de oxid metalic semiconductor a carei suprafață este decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d, conferă acestor compuși proprietatea de a avea activitate bactericidă atât în prezența radiației din spectrul vizibil cât și în absența luminii (la întuneric).

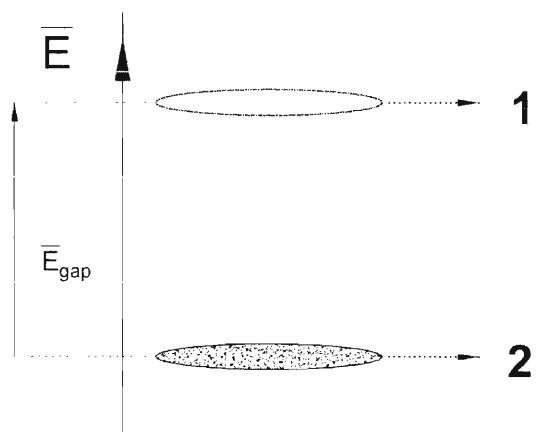
Procedeul furnizat de prezenta inventie este relativ simplu, are un randament de obținere foarte mare de aproximativ 40% comparativ cu stadiul tehnicii, este nepoluant, iar materiile prime sunt ieftine și ușor de procurat.

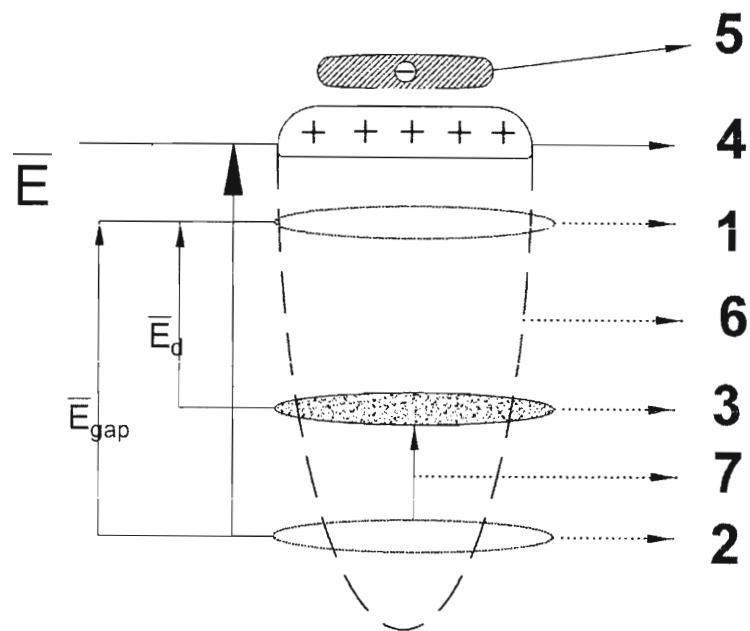
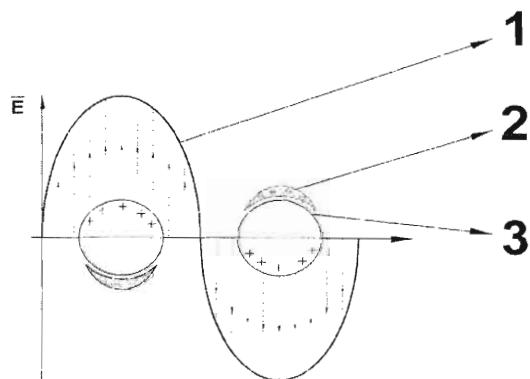
Pigmenții anorganici industriali modificați dezvăluiti de prezenta inventie au dimensiuni de ordinul micrometrilor și pot fi introdusi în foarte multe compozitii care rămân stabile în timp (vopseluri, lacuri, diferite materiale de construcție cu rol de protecție a suprafețelor, compozitii farmaceutice pentru tratarea infecțiilor pielii cauzate de bacterii.) Aceste compozitii au proprietati bactericide și protejează suprafețele pe care sunt aplicate împotriva dezvoltării bacteriilor.

Revendicări

1. Un pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor selectat dintre TiO_2 rutil, TiO_2 anatas sau ZnO având o dimensiune a particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometri caracterizat prin aceea că suprafața unei particule de oxid metalic semiconductor este decorată cu clustere formate din cationi ai metalelor tranzitionale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-15 nm.
2. Pigment anorganic industrial modificat conform revendicării 1 unde clustere formate din cationi ai metalelor tranzitionale de tip d au dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-10 nm.
3. Pigment anorganic industrial modificat conform revendicării 1 și 2 care cuprinde 1-4% procente de masă de cationi ai metalelor tranzitionale de tip d raportate la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție, mai preferabil 2-3% și cel mai preferabil 2%.
4. Pigment anorganic industrial modificat conform oricareia dintre revendicările precedente unde metalul tranzitional de tip d este ales preferabil din: Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co.
5. Procedeu industrial de obținere a unui pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor din revendicările 1-4 care cuprinde urmatoarele etape:
 - a) se agită o soluție apoasă de $NaOH$ 1M la temperatura camerei pentru cel puțin 30 de minute până la obținerea unei soluții omogene;
 - b) se adaugă la soluția de la punctul a) o sare de forma MX , unde M este un metal tranzitional de tip d cu continuarea agitării la temperatura camerei pentru încă cel puțin 30 de minute;
 - c) se adaugă lent oxidul metalic semiconductor nemodificat sub forma de pulbere având dimensiunea particulei între 1-50 microni la soluția de la punctul b și se continuă agitarea pentru încă 1h până la 1,5h, preferabil 1h după ce a fost adăugată întreaga cantitate de oxid;
 - d) se ridică temperatura soluției la $95-100^{\circ}C$ cu continuarea agitării pentru încă o oră;
 - e) se lasă în repaus soluția astfel obținută pentru a se obține o suspensie concentrată de oxid metalic semiconductor modificat,
 - f) unde suspensia are raportul între pigmentul anorganic industrial modificat și apă de 1 la 1,5 părți în greutate.
6. Procedeu industrial de obținere conform revendicării 5 care cuprinde suplimentar separarea fazei solide care conține pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor din revendicările 1-4 din suspensia rezultată din etapa e)

7. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 5-6 care cuprinde optional o etapă de reducere a ionului metalic de la o stare de oxidare superioară la o stare de oxidare inferioară după etapa b și înainte de etapa de adăugare a oxidului metalic semiconductor.
8. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 4-7 în care metalul tranzitional M este ales în mod preferat dintre Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr, Co, iar X este ales în mod preferat dintre SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^- .
9. Procedeu conform oricareia dintre revendicările 5-8 unde sarea MX folosită în etapa b) este aleasă preferabil dintre azotat de argint, azotat de aur, azotat de cobalt, azotat de cupru, azotat de crom, azotat de mangan, sulfat de aur, sulfat de argint, sulfat de cupru, sulfat de cobalt, sulfat de crom, sulfat de mangat, cea mai preferată fiind sulfatul de cupru.
10. Compoziție pentru acoperirea diverselor suprafețe care cuprinde pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor cu suprafața particulei decorată cu clustere formate din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d conform revendicarilor 1-4 sau obținut prin procedeul din revendicările 5-9.
11. Compoziție conform revendicarii 10 selectată dintre: vopseluri, lacuri, emailuri, rasini, adezivi, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.
12. Compoziție conform revendicării 10 selectată din diferite materiale de construcții ca, gleturi, betoane, mortare, ciment, hârtie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurațare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurațare sau filler de umplutură.
13. Compoziție conform revendicării 10 selectată din produse farmaceutice cu efect bactericid ca unguente, creme, mixturi care asigură protecția pielii la factorii patogeni care pot infecta sau popula aceste suprafețe.
14. Compoziție conform revendicării 13 pentru utilizare în tratarea micozelor și dermatomicozelor.
15. Utilizarea compoziției din revendicarea 13 pentru realizarea unor compozиii de protecția antimicobiană, antivirală și antifungică a suprafețelor din incinte cu risc ridicat de apariție a agenților patogenici nosocomiali, ce nu permite fixarea pe aceste suprafețe a agenților patogeni nosocomiali.
16. Metodă de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicare a oricăreia dintre compozиiiile din revendicările 10-15 pe suprafața care se dorește a fi igienizată.
17. Metodă de distrugere a factorilor patogeni conform revendicării 16 care cuprinde suplimentar etapa de iradiere a suprafeței pe care s-a aplicat compozиția cu lumina din spectrul vizibil .

Desene**Figura 1**

**Figura 2****Figura 3**

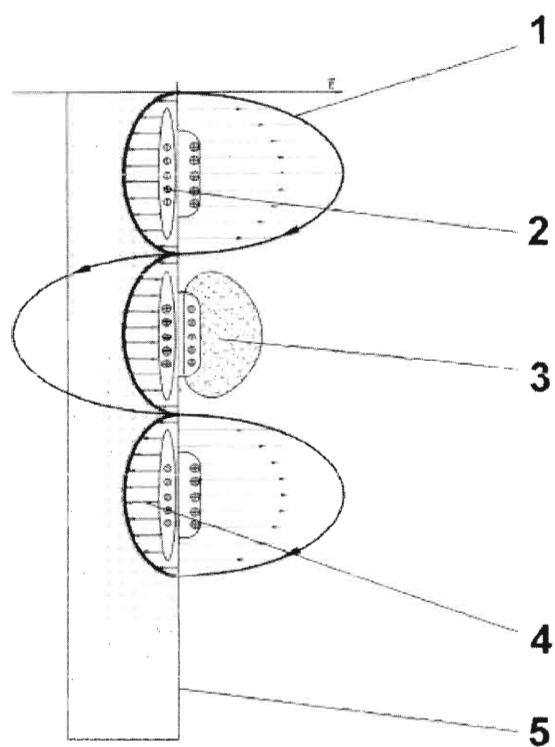


Figura 4

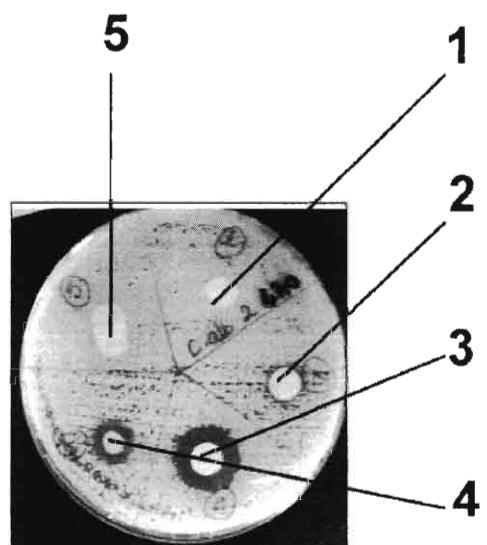


Figura 5



Cont IBAN: RO05 TREZ 7032 0F33 5000 XXXX
 Trezoreria Sector 3, București
 Cod fiscal: 4266081

Serviciul Examinare de Fond: Chimie - Farmacie

RAPORT DE DOCUMENTARE

CBI nr. a 2020 00297	Data de depozit: 28/05/2020	Dată de prioritate
Titlul inventiei	PIGMENTI ANORGANICI INDUSTRIALI MODIFICAȚI CU SUPRAFAȚA DECORATĂ CU CLUSTERI FORMATI DIN IONI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP D, PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTORA, COMPOZITII CARE ÎN CONȚIN ȘI UTILIZĂRILE LOR	
Solicitant	BUCUREȘTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN, STR. PEŞTERA SCĂRIŞOARA NR.1A, BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6, BUCUREŞTI, RO; STĂRUŞ GHEORGHE MIHAI, PORTNERGASSE 15/4/36, VIENA, AT	
Clasificarea cererii (Int.Cl.)	C09C 1/36, C09D 17/00, B01J 21/06 [2006.01]	
Domenii tehnice cercetate (Int.Cl.)	C09C, C09D, B01J	
Collecții de documente de brevet cercetate	RO, US, WO, EP, DE, FR, GB, SI, CH, JP, KR etc	
Baze de date electronice cercetate	RoPatentSearch, EPOQUE, esp@cenet	
Literatură non-brevet cercetată		
Documente considerate a fi relevante		
Categorie	Date de identificare a documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
A	RO134047 A2 [Bucureșteanu Răzvan Cătălin, RO, 30 aprilie 2020 (30.04.2020)] (revendicările 1-8)	1 - 17
A	RO132438 A0 [Bucureșteanu Răzvan Cătălin, RO, 30 martie 2018 (30.03.2018)] (revendicările 1 și 2 reformulate)	1 - 17
A	US20110045204 A1 [The Robert Gordon University, GB, 24 februarie 2011 (24.02.2011)](revendicările 1, 2, 4, 13)	1 - 17

Documente considerate a fi relevante - continuare		
Categorie	Date de identificare a documentelor și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
Unitatea inventiei (art.18)		
Observații:		

Data redactării: 23.06.2021

Examinator,
ANDREI ANA

Litere sau semne, conform ST.14, asociate categoriilor de documente citate	
A - Document care definește stadiul general al tehnicii și care nu este considerat de relevanță particulară;	P - Document publicat la o dată aflată între data de depozit a cererii și data de prioritate invocată;
D - Document menționat deja în descrierea cererii de brevet de inventie pentru care este efectuată cercetarea documentară;	T - Document publicat ulterior datei de depozit sau datei de prioritate a cererii și care nu este în contradicție cu aceasta, citat pentru mai buna înțelegere a principiului sau teoriei care fundamentează inventia;
E - Document de brevet de inventie având o dată de depozit sau de prioritate anterioară datei de depozit a cererii în curs de documentare, dar care a fost publicat la sau după data de depozit a acestei cereri, document al cărui conținut ar constitui un stadiu al tehnicii relevant;	X - document de relevanță particulară; inventia revendicată nu poate fi considerată nouă sau nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este luat în considerare singur;
L - Document care poate pune în discuție data priorității/lor invocată/e sau care este citat pentru stabilirea datei de publicare a altui document citat sau pentru un motiv special (se va indica motivul);	Y - document de relevanță particulară; inventia revendicată nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este combinat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași categorie, o astfel de combinație fiind evidentă unei persoane de specialitate;
O - Document care se referă la o dezvăluire orală, utilizare, expunere, etc;	& - document care face parte din aceeași familie de brevete de inventie.