



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2022** BOPI nr. **12/2022**

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

(73) Titular:
• **BUCUREȘTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,**
STR. PEȘTERA SCĂRIȘOARA NR.1A,
BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **STĂRUȘ GHEORGHE MIHAI,**
PORTNERGASSE 15/4/36, VIENA, AT

(72) Inventatori:
• **BUCUREȘTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN,**
STR. PEȘTERA SCĂRIȘOARA NR.1A,
BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, 011882, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 134047 A2; RO 132438 A0;
US 20110045204 A1

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



RO 135306 B1

1 Prezenta invenție se referă la pigmenți anorganici industriali modificați pe bază de
2 oxizi metalici semiconductori selectați dintre TiO_2 , forma cristalină de anatas sau rutil, sau
3 ZnO care au dimensiune micrometrică și au suprafața decorată cu clustere formate din ioni
4 ai metalelor tranzitionale de tip d, la un procedeu de obținere al acestora, la compoziții care
5 îi cuprind și la multiplele utilizări ale acestora. Produsul dezvoltat de prezenta invenție are
6 ca o caracteristică deplasarea răspunsului fotocatalitic al acestuia de la domeniul UV-A la
7 domeniul vizibil, el prezentând activitate bactericidă atât în domeniul vizibil cât și la întuneric.
8 Pigmenții anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori sau oxizii
9 metalici semiconductori modificați dezvoltati de prezenta invenție pot fi încorporați în diverse
10 compoziții, compoziții care vor avea activitate fotocatalitică în domeniul vizibil și activitate
11 catalitică la întuneric.

12 Se cunoaște de mult timp faptul că acești oxizi metalici semiconductori, precum TiO_2
13 sau ZnO , au rol de fotosensibilizatori (FS) în reacțiile fotochimice. Oxizii metalici semicon-
14 ductori sunt structuri cristaline de rețele ionice, iar în majoritatea cazurilor aceste structuri
15 sunt nestoichiometrice. Această abatere presupune un exces de anioni sau cationi în struc-
16 tura cristalină. Compensarea sarcinilor aflate în exces se face prin apariția unor electroni
17 liberi, sau a unor găuri mobile care generează în structura electronică a cristalului de oxid
18 metalic semiconductor o diferență de energie dintre ultima bandă de valență (HOMO) (fig.
19 1-2) și banda de conducție electronică (LUMO) (fig. 1-1). Această diferență de energie (fig.
20 1 E_{gap}) este numită Bandă de energie interzisă. Pentru oxizii metalici semiconductori de tip
21 TiO_2 sau ZnO valoarea benzii interzise de 3,2 eV, corespunzător domeniului spectral
22 ultraviolet apropiat, cu lungimi de undă de 370 nm. Sub acțiunea radiației luminoase de
23 energie egală cu valoarea energiei benzii interzise (< 370 nm, domeniul spectral UV-A),
24 fotonul incident expulzează un electron din banda de valență și îl promovează pe bandă de
25 conducție, unde apare o sarcină negativă mobilă. Molecula de oxid trece în stare excitată,
26 cu o durată de viață de ordinul nanosecundelor. Particula de oxid metalic semiconductor
27 devine foarte reactivă și transferă electronul liber de la suprafața sitului de activare la o
28 moleculă adsorbită, generând o reacție fotocatalitică. Speciile adsorbite la suprafața oxidului
29 metalic semiconductor preiau energia electronului promovat pe banda de conducție, iar
30 molecula de oxid semiconductor se relaxează. Principala problemă la folosirea acestor oxizi
31 metalici semiconductori în aplicațiile fotocatalitice apare ca urmare a folosirii, pentru excitare
32 a radiațiilor spectrale din domeniul ultraviolet (370 nm), radiație periculoasă pentru om. Din
33 această cauză, acești oxizi metalici semiconductori nu pot fi folosiți în aplicațiile fotocatalitice
34 care necesită prezența omului. S-au făcut numeroase încercări în laborator și se cunosc
35 numeroase tehnici pentru a se obține deplasarea spectrului de activare a oxizilor metalici
36 semiconductori. Aceste încercări nu au putut fi transpuse în practica industrială deoarece
37 randamentele globale de obținere sunt foarte mici, generează foarte multe deșeuri chimice
38 extrem de greu de inactivat și se obțin doar nanoparticule care nu sunt stabile pe diferite
39 suporturi.

40 În brevetul **US 7449245 B2** din 2008 se descrie o metodă de producere a unui
41 substrat fotocatalitic pe bază de TiO_2 care se prepară pornind de la un solvent organic, cum
42 ar fi alcoolii, cetone, eteri, amide și amestecuri ale acestora, de preferință 1-propanol, izo-
43 propanol, sec-butanol, terț-butanol, alcool izobutil, n-butanol și izomerii pentanol, în special
44 1-pentanolul, în care se dizolvă un compus de titan hidrolizabil de forma TiX_4 în care
45 grupările X hidrolizabile pot fi alcoxizi (preferabil alcoxizi C1-6, de exemplu metoxi, etoxi, n-
46 propoxi, izopropoxi, butoxi, izobutoxi, sec-butoxi și tert-butoxi), ariloxizi (de preferință C6-10-
47 aloxi, de exemplu fenoxizi), aciloxizi (de preferință, acizoxizi C1-6, de exemplu, acetoxizi sau
propioniloxizi) sau alchilcarbonil (preferabil alchilcarbonil 0,2-1, de exemplu, acetil). În

RO 135306 B1

această soluție se mai adaugă oxid sau o sare complexă de metal de tipul carboxilaților de exemplu, acetat sau acetilacetonat. Amestecul astfel format se autoclavează la o temperatură cuprinsă între 75°C și 300°C între 0,5 h și până la 8 h. 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.

În brevetul **US 10486149** din 2019 se descrie un substrat fotocatalitic pe bază de oxizi metalici și TiO_2 ce se formează prin depunerea de vapori chimici (CVD), incluzând depunerea de vapori chimici cu presiune atmosferică (APCVD), depunerea de vapori chimici de joasă presiune (LPCVD), vaporii chimici îmbunătățiți cu depunere de plasmă (CVD), depunere fizică de vapori (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, tricolorură 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.

În cererea de brevet **US 2011/0042504 A1** se descrie un material fotocatalitic folosit pentru tratarea suprafețelor care poate cuprinde un catalizator al unui oxid metalic împreună cu un dopant metal, sub formă de sare, care are rolul de a modifica activitatea fotocatalitică. Prezența dopantului metalic are rolul de a îmbunătăți proprietățile fotocatalitice, în sensul ca 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 alcoxid 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 ca prezența acestuia/acestora duce la apariția unui transfer energetic între lantanide care poate mări eficacitatea dioxidului de titan. Acest transfer energetic se bazează pe spectrul de absorbție al lantanidelor în diferitele domenii ale spectrului electromagnetic care permit obținerea unei activități fotocatalitice mai mare. Acest material este fixat apoi cu ajutorul căldurii sau prin folosirea laserului cu emisie la 248 nm. Folosirea alcoxidului de titan generează o reacție cu randament mic (sub 5%) și multe deșeuri. De asemenea folosirea lantanidelor (metale foarte rare, radioactive și scumpe) ca dopant este un procedeu extrem de scump, iar fixarea produsului cu laser este inefficientă industrial. Compoziția descrisă în cererea de brevet **US 2011/0042504 A1** se activează printr-un proces de upconversie și nu printr-o metodă fotocatalitică.

În studiul „**Highly Efficient F, Cu doped TiO_2 anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections**” de **Leyland NS** se descrie un procedeu de obținere a unui substrat fotocatalitic în lumină vizibilă, folosit pentru dezinfectia suprafețelor din spitale. Dezavantajul procedurii descrise 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 fier, extrem de corozivi) iar randamentul global al procesului este extrem de mic.

În cererea de brevet de invenție **RO 134047 A2** este descrisă o glazură ceramică fotocatalitică biocidă care este realizată din feldspat, nisip, dolomită, oxizi alcalini și alcalino-pământoși, borax la care se adaugă între 3 și 20% părți de agent fotocatalitic biocid format din particule de oxizi metalici semiconductori de tip TiO_2 sau ZnO dopați în proporție de 0,7 până la 4,5% cu ioni de Ag, Cu, Au, Ni, Fe, Cr, Co sau Mn și la o metodă fotocatalitică pentru dezinfectia suprafețelor produselor ceramice prin iradierea acestora cu o radiație în domeniul vizibil ceea ce conduce la obținerea unor specii de radicali oxigen reactive.

RO 135306 B1

1 De asemenea, în cererea de brevet de invenție **RO 132438 A0** este dezvăluită o
2 metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor interioare și o compoziție de vopsea
3 lavabilă biocidă care conține un pigment TiO_2 anatas sau ZnO ca agent biocid fotocatalitic
4 dopat cu ioni de Ag, Cu, Cr, Mn, Ni sau Fe. Metoda constă în aplicarea compoziției fotocata-
5 litice pe o suprafață și activarea compoziției prin iradiere continuă, pulsatorie sau intermitentă
6 cu lumină din spectrul vizibil, emisă de lămpi de iluminare amplasat în spațiul interior.

7 Cu toate că literatura științifică și cea de brevete este amplă și oferă multe metode
8 de sinteză a oxizilor metalici semiconductori pe bază de TiO_2 sau ZnO cu activitate
9 fotocatalitică, există dezavantajul major că se pleacă de la precursori de TiO_2 sau ZnO ,
10 precursori sub formă de alcoxizi de Ti sau Zn, sau halogenuri organice de Ti sau Zn.

11 Un alt dezavantaj al tehnicilor cunoscute și dezvoltate până în prezent pentru obține-
12 rea particulelor de oxid metalic semiconductor, care să fie fotocatalitic active în domeniul
13 vizibil, este că se pot sintetiza numai nanoparticule de TiO_2 sau ZnO . Acești oxizi metalici
14 semiconductori sub formă de nanoparticule (au dimensiuni sub ordinul a 20-30 nm) și nu pot
15 fi folosiți în industrie deoarece sublimează din diferite compoziții și sunt toxice pentru om.

16 De asemenea, în ultimii ani, s-a dovedit faptul că nanoparticulele au efecte can-
17 cerigene, mai ales TiO_2 . Ca urmare, folosirea acestora în diferite formulări și compoziții sunt
18 interzise în conformitate cu dispozițiile legale din diferite țări. Astfel, este nevoie de oxizi
19 metalici semiconductori care să poată fi introduși în diferite compoziții/soluții fără deza-
20 vantajul toxicității și cu riscuri scăzute pentru uzul uman.

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

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

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

37 Scopul prezentei invenții este de a furniza un pigment anorganic industrial modificat
38 pe bază de oxid metalic semiconductor având o dimensiune a particulelor în intervalul
39 cuprins între 1...50 micrometri și unde suprafața particulelor este decorată cu clusteri formați din
40 ioni ai metalelor tranziționale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5...15 nm. Într-un
41 alt exemplu de realizare, clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale de tip d au
42 dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5...10 nm. De asemenea, procentul masic al ionilor
43 metalelor tranziționale care formează clusterul poate varia în intervalul 1...4%, mai preferat
44 2...3% și cel mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor
45 nemodificat introdus în reacție. Pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxizi
46 metalici semiconductori conform prezentei invenții are efect puternic bactericid, efect
47 fotocatalitic sub influența radiației luminoase din spectrul vizibil și catalitic la întuneric (în
absența luminii).

RO 135306 B1

De asemenea, un alt scop al invenției 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: TiO_2 anatas sau rutil, sau ZnO ca materie primă având dimensiunea particulei cuprinsă între 1...50 micrometri (care mai este denumit aici pe parcursul invenției ca pigment industrial sau pigment anorganic industrial sau oxid bulk sau vrac).	1
Un alt obiectiv al invenției 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 reacției să fie cât mai mici și nepoluante. Adică, se dorește elaborarea unei tehnologii chimice „verde” - ecologică - și din care să nu rezulte deșeurile chimice periculoase și greu de îndepărtat.	3
Un alt scop al invenției este furnizarea unor compoziții care să conțină acești pigmenți anorganici industriali modificați care să fie stabile în timp și să aibă activitatea fotocatalitică în prezența radiației din spectrul vizibil și catalitică în absența luminii (la întuneric).	5
Un alt scop este acela de a furniza o metodă de distrugere a factorilor patogeni care cuprinde aplicarea unei compoziții care cuprinde pigmentul anorganic industrial modificat conform prezentei invenției pe suprafața care se dorește a fi igienizată și iradierea acesteia cu lumina din spectrul vizibil, sau prin folosirea acestora în absența luminii.	7
De asemenea, scopul invenției este de a elimina dezavantajele menționate anterior precum și alte dezavantaje din stadiul tehnicii.	9
Descrierea pe scurt a invenției	11
Prezența invenției elimină dezavantajele din stadiul tehnicii menționate anterior prin furnizarea obiectelor din revendicările anexate descrierii.	13
Un prim obiect al invenției se referă la pigmenți anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori selectați din TiO_2 (formă cristalină anatas sau rutil), sau ZnO , având dimensiunea particulei în intervalul 1...50 micrometri, 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 clusterile 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 fotocatalitic în domeniul vizibil datorită căruia au numeroase aplicații. Acești pigmenți anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori conform invenției mai pot fi încorporați în diferite formulări chimice, formulări ce vor avea activitate fotocatalitică în domeniul vizibil și catalitică la întuneric (în absența luminii).	15
Un alt obiect al prezentei invenții se referă la un procedeu de obținere a pigmentului anorganic industrial modificat pe bază de oxizi metalici semiconductori având o dimensiune a particulei cuprinsă în intervalul 1...50 micrometri și suprafața decorată/acoperită cu clustere formate din ioni ai metalelor tranziționale de tip d.	17
Un alt obiect al prezentei invenții este furnizarea unor compoziții pentru acoperirea diferitelor suprafețe care cuprind pigmentul anorganic industrial modificat pe baza de oxid metalic semiconductor cu suprafața decorată cu clustere formate din ioni ai metalelor tranziționale de tip d. Aceste compoziții sunt obținute prin introducerea pigmentului anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor din invenție în diferite compoziții ca de exemplu: vopseluri, lacuri, rășini, adezivi, emulsii (compoziții de acoperire a suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție).	19
De asemenea, produsul dezvoltat de prezenta invenție poate fi introdus în materiale de construcții ca gleturi, betoane, mortare, ciment, astfalturi sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare inclusiv prefabricate din beton cu rol de autocurățare, material de umplutură pentru construcții.	21

RO 135306 B1

1 Alte compoziții care cuprind produsul dezvoltat de prezenta invenție sunt materialele
2 plastice polimerice, glazurile ceramice sau ceramice industriale, cartoanele plastificate, hârtia
3 sau cartoanele plastificate, membranele de protecție polimerice sau bituminoase, sticla, de-
4 tergenții lichizi sau solizi, membranele de acoperire cu rol de autocurățare, sau alte produse.

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

10 Un alt obiect al cererii este furnizarea unei metode de distrugere a factorilor patogeni
11 care cuprinde aplicarea unei compoziții care cuprinde pigmentul anorganic industrial modi-
12 ficat pe bază de oxid metalic semiconductor conform invenției pe suprafața care se dorește
13 a fi igienizată. Efectul de distrugere a factorilor patogeni apare la iradierea suprafeței cu
14 lumină din spectrul vizibil dar și în absența luminii (la întuneric).

15 *Definirea termenilor și descrierea figurilor*

16 Termenul "pigment anorganic sau pigment industrial sau pigment anorganic industrial
17 nemodificat" se referă la particula de TiO_2 , formă cristalină anatas sau rutil, sau la particula
18 de ZnO cu dimensiuni micrometrice (1...50 micrometrii); de asemenea mai este cunoscut sub
19 denumirea de oxid metalic semiconductor vrac sau bulk.

20 Expresia „suprafață oxidului metalic semiconductor este decorată cu clustere
21 formate din ioni ai metalelor tranzitionale" înseamnă că suprafața oxidului metalic semi-
22 conductor are depuse din loc în loc clustere (formațiuni sau insule) de ioni ai metalelor
23 tranzitionale de tip d care au dimensiuni nanometrice cuprinse între 0,5...15 nm, preferabil
24 0,5...10 nm.

25 Termenul „cluster" se referă la un ansamblu (formațiuni sau insule) de ioni cu
26 dimensiuni de ordinul a maxim câțiva nanometri care sunt depuși pe un suport, de exemplu:
27 particula de oxid metalic semiconductor nemodificat. Dimensiunea particulei de oxid metalic
28 semiconductor este cuprinsă în intervalul 1...50 microni. Acești oxizi, care mai sunt denumiți
29 și pigmenți industriali nemodificați, se pot dispersa uniform în diferite compoziții chimice
30 coloidale sau lichide și generând compoziții cu stabilitate mare. Domeniul vizibil - este
31 cuprins între 400 nm și 700 nm adică între domeniul spectral UV-A și infraroșu apropiat.

32 Oxid metalic semiconductor având dimensiunea particulei cuprinsă între 1...50
33 microni și suprafața decorată de clustere formate din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d
34 mai sunt denumiți aici pigmenți anorganici industriali modificați sau pigmenți anorganici
35 industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductor.

36 Intervalul 1...4% procente de masă de ioni metalici înseamnă intervalul [1...4] care
37 cuprinde numerele întregi 1, 2, 3 și 4 și toate valorile cu zecimale cuprinse în acest interval.
38 Această valoare se referă la procentul de masă de ion metalic tranzitional de tip d care
39 formează clusterul raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat
40 introdus în reacție.

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

44 Fig. 2, ilustrează creșterea degenerării orbitalilor de valență HOMO sub influența
45 câmpului electric generat de către clusterul de cationi metalici, în zona interfacială a joncțiunii
46 p-n, degenerare ce conduce la micșorarea valorii energiei benzii interzise. Astfel: (1) banda
47 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) clusterelor 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 benzii interzise ($\Delta E = E_{\text{gap}} - E_d$) în urma acțiunii câmpului electric generat de cluster.

Fig. 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 coerent sub influența câmpului electric indus 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 oscilațiile 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.

Fig. 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.

Fig. 5, reprezintă placa Petri cu testul de eficiență antibacteriană.

Descrierea invenției.

Invenția va fi descrisă în cele ce urmează în amănunt.

Într-un prim exemplu, invenția se referă la pigmenți anorganici industriali modificate 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, cluster (formațiuni sau insule) de ioni ai metalelor tranzitionale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5...10 nm. Într-un alt exemplu de realizare, clusterelor (formațiuni sau

RO 135306 B1

1 insule) de ioni ai metalelor tranzitionale de tip d au dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5...10
nm. Procentul masic al ionilor care formează clusterelor poate varia în intervalul 1...4%, mai
3 preferat 2...3% și cel mai preferat 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semi-
conductor nemodificat introdus în reacție. Pigmentul anorganic industrial modificat pe bază
5 de oxizii metalici semiconductori care au această combinație de caracteristici au un răspuns
fotocatalitic în domeniul vizibil și catalitic în absența radiației luminoase (la întuneric),
7 proprietate datorită cărora aceștia pot avea numeroase aplicații.

Pigmenții anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori
9 având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1...50 micrometrii și cu suprafața decorată
cu cluster (formațiuni sau insule) de ioni ai metalelor tranzitionale de tip d din prezenta
11 invenție (care mai sunt denumiți pe parcursul acestei descrieri și pigmenți anorganici indus-
triali modificați) pot fi încorporați în diferite formulări chimice, formulări ce vor avea activitate
13 de distrugere a factorilor patogeni, de preferință bactericidă atât în domeniul vizibil cât și la
întuneric, datorită apariției unor dipoli electrici generați de cluster la suprafața particulei.

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

S-au făcut teste de eficiență antibacteriană a acestor oxizi metalici semiconductori
23 cu dimensiuni micrometrice care au depuse pe suprafața cluster de ioni de Cu^{2+} într-un
laborator internațional, certificat de mai multe organisme de auditare. Testarea eficienței
25 s-a făcut conform cu standardul de testare EN 1276 -Antiseptice și dezinfectante chimice
(testarea cantitativă a suspensiei pentru evaluarea activității bactericide a antisepticelor și
27 dezinfectantelor chimice utilizate în domeniul agro-alimentar, industrial, casnic și în
colectivități). Standardul de testare prevede incubarea tulpinilor bacteriene la întuneric.
29 Testul a arătat că acești pigmenți anorganici industriali modificați pe bază de oxizii metalici
semiconductori cu dimensiunea particulei de ordinul micrometrilor și care au suprafața
31 decorată cu cluster formate din ioni ai metalelor tranzitionale conform invenției (care mai
sunt denumiți și pigmenți anorganici industriali modificați) prezintă activitate bactericidă după
33 incubare la întuneric pe tulpini de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC-15442), *Escherichia coli*
(ATCC 10536), *Staphylococcus aureus* (ATCC-6538), *Enterococcus hirae* (ATCC-
35 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
37 explicat prin prezența unor dipoli la interfața oxid metalic semiconductor - cluster de ioni ai
metalului tranzitional, dipoli ce perturbă câmpul electric al bacteriei și destabilizează
39 membrana bacteriană. Acest mecanism de acțiune dezvăluit pentru produsul din prezenta
invenție este asemănător cu al peptidelor cationice alfa-helix.

41 Într-un alt test, făcut tot în cadrul aceluiași laborator internațional, s-a verificat
eficiență antibacteriană fotocatalitică a acestor pigmenți anorganici industriali modificați pe
43 bază de oxizi metalici semiconductori cu dimensiunea particulei de ordinul micrometrilor și
care au suprafața decorată cu cluster de ioni de Cu^{2+} . Testarea s-a făcut în conformitate cu
45 ISO 27447:2009 Standard - Test methods for antibacterial activity of semiconducting
photocatalytic materials. Testarea presupune studierea activității fotocatalitice antibacteriene
47 a produsului conform prezentei invenții, la activarea lui cu o sursă de lumină externă, și
compararea cu un lot de referință incubat la întuneric. Rezultatul testelor a confirmat

RO 135306 B1

activitatea fotocatalitică a produsului din prezent invenție 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.

Această 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 fotocatalitic 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 fotoni.

Pigmenții anorganici industriali modificați pe bază de oxizii metalici semiconductori dezvoltă de prezenta invenție (denumiți și pigmenți 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 tranziționale 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 invenție, 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 invenții denumește acest fenomen "decorarea" suprafeței cristalului de oxid metalic semiconductor cu zone nanometrice de cationi metalici. Procentul masic de ioni ai metalelor tranziționale de tip d care formează clusterere 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 prezenta invenție 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 conducție.

Deci, excitația pigmentului anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor a cărui suprafață este decorată cu clustere formate din ioni ai metalelor tranziționale din prezenta invenție apare datorită inducerii unui câmp electric variabil și nu numai bombardării oxidului cu fotoni. 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 interfața 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-helix.

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

RO 135306 B1

1 Deci, pigmentii anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semicon-
2 ductori conform prezentei invenții au un efect sinergic datorită fenomenelor explicate anterior,
3 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.

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

11 Pentru explicarea fenomenului, se știe din chimia catalitică că atunci când o reacție
12 catalitică se derulează la suprafața unui catalizator realizat din substrat de semiconductor,
13 ea este dependentă de concentrația purtătorilor de sarcină. Când pe suprafața unui
14 catalizator semiconductor se depun particule metalice apare Efectul SCHAWB: în vecinătă-
15 tea particulelor metalice se creează o interfață metal suport având ca rezultat o modificare
16 a concentrației purtătorilor de sarcină în stratul Schottky al semiconductorului. Deoarece
17 pigmentii anorganici industriali, vrac sau bulk, sunt formațiuni cristaline cu dimensiuni
18 micrometrice de cristale de oxid metalic semiconductor care sunt caracterizate și ele de
19 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.

21 Într-un exemplu de realizarea preferat în mod particular, pigmentul anorganic
22 industrial modificat pe bază de TiO_2 (formă cristalină anatas sau rutil) cu dimensiunea
23 particulei cuprinsă între 1...50 microni și este decorat cu clustere formate din ioni ai metalelor
24 tranzitionale de tip d alese dintre Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co. Conținutul de ioni ai
25 metalelor tranzitionale de tip d, adică conținutul de ioni de Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co,
26 care formează clustere poate varia în intervalul 1...4%, mai preferat 2...3% și cel mai preferat
27 2% raportat la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.

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

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

37 Într-un exemplu de realizarea preferat în mod particular, pigmentul anorganic
38 industrial modificat este pe bază de ZnO având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul
39 1...50 microni și este decorat cu clustere formate din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d
40 alese dintre Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co. Conținutul de ioni ai metalelor tranzitionale de
41 tip d, adică conținutul de ioni de Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co, care formează clusterele
42 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.

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

RO 135306 B1

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

Se cunoaște că pigmenții anorganici industriali nemodificați de dimensiuni micro-metrice, vrac sau bulk, ce sunt oxizi metalici semiconductori TiO_2 (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 dielectrice ce sunt caracterizați de sarcini electrice legate, care nu conduc curentul electric.

Pigmenții anorganici industriali modificați pe bază de oxizii metalici semiconductori modificați pe bază de TiO_2 (formă cristalină de anatas sau rutil), sau ZnO, cu dimensiunea particulei cuprinsă între 1...50 microni din prezenta invenție 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 tranziționale sub forma unor clusterelor de cationi cu dimensiunea de câțiva nanometri, dimensiune care este cuprinsă în intervalul 0,5...15 nm. Într-un exemplu de realizare din prezenta invenție, dimensiunea clusterelor formate din ioni ai metalelor tranziționale 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. Acest 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 invenției prezintă activitate fotocatalitică în prezența radiației din spectrul vizibil.

Oxizii metalici semiconductori industriali nemodificați TiO_2 (formă cristalină de anatas sau rutil), sau ZnO, care sunt particulele anorganice bulk, sunt medii dielectrice în care nu există sarcini electrice libere, doar legate și de aceea au o constantă dielectrică „ ϵ_0 ” cu o valoare ridicată. În cazul pigmentul de TiO_2 cristalin, banda de conducție (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 conducție, între cele două benzi este o diferență de energie numită banda de energie interzisă (fig. 1 E_{gap}). Pentru oxizii metalici semiconductori de tip TiO_2 sau ZnO valoarea benzii interzise de 3.2 eV. Acest nivel energetic corespunde domeniului spectral ultraviolet apropiat, cu lungimi de undă de 370 nm.

Clusterelor 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 joncțiunii 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 $\Delta E = E_{\text{gap}} - E_d$, 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 diferența de scădere a energie electronilor delocalizați prin degenerare (fig. 2). Explicarea acestui fenomen se face prin teoria orbitalilor moleculari.

RO 135306 B1

1 Metalele tranziționale cu orbitalii „d” extinși formează clustere stabile datorită
suprapunerii favorabile a orbitalilor de valență. Proprietățile fizice și chimice ale grupurilor de
3 ioni, sub formă de clustere, sunt foarte diferite de cele ale solidului în vrac cu aceeași
compoziție. Diferența se datorează faptului că mare parte din ionii componenți ai clusterului
5 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 elec-
7 tronice 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).
9 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
11 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
13 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 ($\Delta E = E_{\text{gap}} - E_d$) (fig. 2-7) electronilor din
15 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)
17 (HOMO) se micșorează cu valoare ΔE , valoare ($\Delta E = E_{\text{gap}} - E_d$) care este direct proporțional
cu intensitatea câmpului electric generat de sarcinile libere ale clusterului. În acest caz,
19 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.

21 Se cunoaște din fizica cuantică și a nanoparticulelor că atunci când o sferă metalică
cu dimensiunile unei nanoparticule este iradiată de o radiație electromagnetică, câmpul
23 electric oscilant al acelei radiații (fig. 3-1) face ca electronii de conducție de la suprafața
nanoparticulei să oscileze în mod coerent sub influența câmpului electric indus, câmp ce
25 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
27 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
29 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
31 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
33 frecvența luminii este în rezonanță cu frecvența de oscilație electronilor liberi din nano-
particulă, oscilație ce apare ca urmare a forței columbiene de atracție între sarcinile electrice
35 negative libere și sarcinile pozitive fixe.

Clusterele cationice nanometrice au dimensiuni mult mai mici decât semiperioada
37 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.
39 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.
41 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
43 în zona interfacială a clusterului, similar unui plasmon (fig. 4-3). Joncțiunea p-n formează un
plasmon de suprafață localizat (localized surface plasmon - LSP), la interfața căreia apare
45 fenomenul de rezonanță a electronilor liberi în raport cu vectorul intensitate al câmpului
(rezonanță plasmonică de suprafață - surface plasmon resonance SPR). Deși unda electro-
47 magnetică 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 orbitali de valență (HOMO) din oxidul metalic semiconductor, câmpul electric plasmonic de radiații care pătrunde în substratul de oxid metalic semiconductor acționează asupra orbitalilor electronici ai benzilor 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 electromagnetice 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 excitat poate transmite energia astfel obținută către speciile moleculare preabsorbite la suprafața sa, în special către oxigenul molecular pe care îl excită cu formarea de specii de oxigen singlet.

Fenomenul fotocatalitic 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 împrăștierea Mie - MIE scattering), soluție ce descrie împrăștierea unei unde plane electromagnetice printr-o sferă omogenă. Conform teoriei împrăștirii lui Rayleigh lungimea de undă a radiației electromagnetice 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 fotocatalitică a pigmentului produs prin prezenta invenției poate varia pe întreg domeniul spectral vizibil.

Astfel, oxizii metalici semiconductorii modificați conform invenției având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1...50 microni cu suprafața decorată cu clustere formate din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d pot fi folosiți în diverse compoziții cu o largă aplicabilitate industrială. Pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor dezvoltat în prezenta invenției duce, prin adăugarea lui la diferite formulări/compoziții, la formarea unor suspensii/soluții omogene care nu se separă și rămân stabile în timp. Din acest motiv pot fi încorporate într-o mare varietate de compoziții.

Într-un exemplu de realizare preferat, pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor sau pigmentul anorganic industrial modificat dezvoltat în prezenta invenției poate fi folosit pentru obținerea unor compoziții pe bază de/matrice de, dar fără a fi limitate la, vopseluri, sau orice compoziție de acoperire a suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție pe baza de/matrice rășină, 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 dezvoltat în prezenta invenției 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 autocurățare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare sau filler de umplură.

RO 135306 B1

1 Într-un alt exemplu de realizare preferat, pigmentul anorganic industrial modificat pe
2 bază de oxid metalic semiconductor modificat sau pigmentul anorganic industrial modificat
3 dezvăluit în prezenta invenție poate fi încorporat în produse farmaceutice cu efect de
4 distrugere a factorilor patogeni nosocomiali, de preferință bactericid, sau în produse cos-
5 metice, inclusiv cele pentru protecție solară, sau pentru tratamentul dermatitelor de origine
6 microbiană. Bineînțeles că această încorporare are loc după efectuarea unor procedee de
7 purificare și, eventual sterilizare, cunoscute unui specialist în domeniul farmaceutic.

8 Compozițiile astfel obținute sunt caracterizate de activitate biocidă sub influența
9 radiației din domeniu vizibil dar și în absența ei. Astfel, compozițiile menționate, au un efect
10 puternic bactericid atât la lumină cât și la întuneric. În laborator internațional, acreditat de
11 autorități de certificare, s-a confirmat că pigmentul dopat conform invenției are activitate
12 antivirală pe virusul Coronavirus 229E (ATCC VR-740). Testarea activității antivirale s-a făcut
13 în conformitate cu Standardul ISO 27447: 2019. Ceramică fină (materiale ceramice
14 avansate, materiale ceramice tehnice avansate). Metode de testare pentru activitatea
15 antivirală a materialelor fotocatalitice semiconductoare. Pentru testare s-a inoculat produsul -
16 masă de pigmenți anorganici industriali modificali - cu Coronavirus 229E (ATCC VR-740).
17 În același laborator internațional, acreditat de autorități de certificare, s-a confirmat că
18 pigmentul anorganic industrial modificat conform invenției are activitate antibacterină pe
19 tulpini de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC-15442), *Escherichia coli* (ATCC 10536),
20 *Staphylococcus aureus* (ATCC-6538), *Enterococcus hirae* (ATCC-10541), levurică și
21 antifungică pe *Candida albicans* (ATCC 10231), *Aspergillus niger* CECT-2807 (ATCC 6275)
22 și *Penicillium pinophilum* CECT-2912 (ATCC-9644). Testarea eficienței antimicrobiene a
23 acestor pigmenți anorganici industriali modificali s-a făcut conform Standardului de testare
24 ISO 27447: 2009 și EN ISO 14885.

25 O altă caracteristică importantă a acestor compoziții este că, prin introducerea
26 pigmenților anorganici industriali modificali pe bază de oxizi metalici semiconductori având
27 dimensiunea particulei cuprinsă între 1...50 micrometri cu suprafața decorată de clusteri formați
28 din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d în diverse compoziții, se obțin compoziții stabile în
29 timp, care nu sunt toxice pentru uzul uman și care au o bună activitate bacterică atât sub
30 influența radiației din domeniu vizibil cât și la întuneric.

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

36 Într-un al doilea obiect al prezentei cereri, este furnizat un procedeu industrial de
37 obținere a unui pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor
38 selectat din TiO₂ rutil și anatas, sau ZnO care cuprinde următoarele etape:

39 a. se agită o soluție apoasă bazică de NaOH 1M la temperatura camerei pentru cel
40 puțin 30 min până la obținerea unei soluții omogene;

41 b. se adaugă la soluția de la punctul a) o sare de forma MX, unde M este un metal
42 tranzitional de tip d, cu continuarea agitării la temperatura camerei pentru încă cel puțin 30
43 min;

44 c. se adaugă lent oxidul metalic semiconductor nemodificat sub forma de pulbere cu
45 dimensiuni ale particulei de semiconductor între 1...50 micrometri la soluția de la punctul b și se
46 continuă agitarea pentru încă 1 h până la 1,5 h, preferabil 1 h după ce a fost adăugată
47 întreaga cantitate de oxid;

RO 135306 B1

d. se ridică temperatura soluției la 95...100°C cu continuarea agitării pentru încă o oră;	1
e. se lasă în repaus soluția astfel obținută pentru a se obține suspensia concentrată de pigment anorganic industrial modificat pe bază oxid metalic semiconductor;	3
f. opțional, 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.	5
Într-un alt exemplu de realizare, 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 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.	7
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 tranzitional de tip d și X este ales, în mod preferat, dintre SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^- . Într-un exemplu de realizare preferat, metalele tranzitionale 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 oxizii metalici semiconductori care au ioni de Au, Ag și Cu. Dintre acestea sunt preferați azotați și sulfați de Au, Ag, Co, Cr, Cu și Mn, cel mai preferat fiind sulfatul de Cu.	9
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 compoziții care duc la obținerea unor formulări care nu se separă, rămânând omogene.	11
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.	13
În urma acestei etape, glucoza este oxidată la acidul gluconic cu formarea de Cu_2O conform reacției:	15
$2Cu(OH)_2 + C_6H_{12}O_6 \rightarrow Cu_2O + C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$	17
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 tranzitionale de tip d obținut prin procedeul descris de prezenta invenție poate fi folosită ca atare și adăugată în diferite compoziții cu un domeniu larg de aplicabilitate industrială.	19
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 tranzitionale de tip d obținut în etapa e) a procedurii poate fi uscată și calcinată în cuptoare de calcinare la o temperatură de 200°C timp de 3 h. Masa de substanță uscată obținută după calcinare este măcinată până la granulația dorită folosind diferite dispozitive de măcinare ca, dar fără a fi limitate 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 tranzitionali în stare inferioară de oxidare și care sunt instabili în soluție.	21

RO 135306 B1

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

3 Acest procedeu de obținere este foarte avantajos pentru că materia primă este ieftină
și este ușor de procurat.

5 Un alt avantaj al procedurii este acela că se obțin randamente foarte bune de
aproximativ 40% de pigmenți anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici
7 semiconductori cu caracteristicile din prezenta invenție comparativ cu procedeele folosite în
stadiul tehnicii care pleacă de la precursori sau care duc la obținerea de nanoparticule cu
9 randamente foarte scăzute, de maximum 5...7%.

11 Încă un avantaj al procedurii este acela că nu rezultă compuși toxici, astfel că acest
procedeu de obținere poate fi considerat ca făcând parte din chimia „verde” ecologică.

13 Procedeu tehnic dezvăluit în prezenta invenție folosește ca materie primă pentru
fabricarea pigmentului anorganic industrial modificat cu proprietăți fotocatalitice oxizi metalici
semiconductori de proveniență industrială - cunoscuți și sub denumirea de cristale vrac sau
15 bulk - selectați din TiO_2 (formă cristalină de anatas sau rutil), sau ZnO. Folosirea unor
particule care au dimensiuni micrometrice și care sunt de folosință industrială, este dictată
17 de necesitatea obținerii unor particule care să respecte cerințele legate de protecția mediului
și de cerințele tehnologice ale diferitelor formulări industriale.

19 Pentru depunerea și formarea clusterelor de cationi metalici pe suprafața particulelor
de oxid metalic semiconductor cu dimensiuni micrometrice se folosește o tehnică de preci-
21 pitare hidrotermală a unor săruri ale metalelor tranziționale tratate în mediu alcalin. Se obțin
oxizi care la temperatură se depun pe suprafața cristalului de oxid metalic semiconductor.
23 Suportul folosit pentru depunerea clusterelor este TiO_2 (formă cristalină de anatas sau rutil),
sau ZnO cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 1...50 micrometrii.

25 Avantajele acestui procedeu este că se obțin randamente ridicate (aproximativ 40%),
este relativ simplu de realizat, deoarece nu folosește precursori de oxizi metalici semi-
27 conductori și reacția este relativ ușor de controlat. De asemenea, ionii metalici folosiți pentru
a forma clusterelor - sunt cationi de metale tranziționale care pot forma ioni divalenți de tipul
29 Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr, Co și nu numai, putând fi folosit orice metal tranzițional care are
orbitalul „d” neocupat. Prin procedeu dezvăluit în prezenta invenție, se obțin pigmenții
31 anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori care au depuse
clusterelor de ioni metalici, cuprinse în intervalul 1...4% procente de masă ion metalic
33 tranzițional M raportat la masa de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție.
Într-un exemplu de realizare mai preferat, se obțin pigmenții anorganici industriali modificați
35 pe bază de oxizi metalici semiconductori care au depuse clusterelor de ioni metalici, cuprinse
în intervalul 2...3% procente de masă ion metalic tranzițional M raportat la masa de oxid
37 metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție. Într-un exemplu de realizare și mai
preferat, se obțin pigmenții anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semi-
39 conductori modificați care au depuse 2% procente de masă clusterelor de ioni metalici formați
din ioni metalici tranzițional M raportat la masa de oxid metalic semiconductor nemodificat
41 introdus în reacție

43 Un alt obiect al prezentei invenții este furnizarea unor compoziții care să cuprindă
pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxizi metalici semiconductori conform
invenției care sunt obținuți prin adăugarea suspensiilor numiților pigmenți anorganici
45 industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori în diverse compoziții.

47 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 compoziții ca, dar fără a fi limitate
49 la, vopseluri, sau orice compoziție de acoperire a suprafețelor cu rol decorativ sau de
protecție, rășină, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

RO 135306 B1

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 invenției poate fi adăugată 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 autocurățare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare sau filler de umplutură.

Într-un alt exemplu de realizare preferat, suspensia concentrată de pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor (sau pigment anorganic industrial modificat) conform invenției poate fi incorporată în produse farmaceutice cu efect de distrugere a factorilor patogeni nosocomiali, de preferință bactericid, sau cosmetice, inclusiv cele pentru protecție solară. Bineînțeles ca acestea vor fi obținute folosind metode suplimentare de purificare și, respectiv sterilizare, cunoscute unui specialist în domeniul farmaceutic.

Un alt obiect al prezentei invenții este furnizarea unor compoziții care să cuprindă pigmentii anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori modificați (denumit și pigment anorganic industrial modificat) conform invenției sub formă de pulbere care sunt obținute prin încorporarea acestora în diverse compoziții.

Într-un exemplu de realizare preferat, pulberea de pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor (denumit și pigment anorganic industrial modificat) conform invenției poate fi înglobată în diverse compoziții ca, dar fără a fi limitate la, vopseluri, sau orice compoziție de acoperire a suprafețelor cu rol decorativ sau de protecție, rășină, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

Într-un alt exemplu de realizare preferat, pulberea de pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor (denumit și pigment anorganic industrial modificat) conform invenției poate fi înglobată 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 autocurățare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare sau filler de umplutură.

Într-un alt exemplu de realizare preferat, pulberea de pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor (denumit și pigment anorganic industrial modificat) conform invenției poate fi incorporată în produse farmaceutice cu efect de distrugere a factorilor patogeni nosocomiali, de preferință bactericid, sau cosmetice, inclusiv cele pentru protecție solară. Bineînțeles că acestea vor fi obținute folosind metode suplimentare de purificare și, respectiv sterilizare, cunoscute unui specialist în domeniul farmaceutic.

Într-un alt obiectiv al prezentei invenții, este furnizată o metodă de distrugere a factorilor patogeni nosocomiali care cuprinde aplicarea oricăreia dintre compozițiile care cuprinde pigmentul anorganic industrial pe bază de oxizi metalici semiconductori (denumit și pigment anorganic industrial modificat) din prezenta invenție 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.

Invenția va fi ilustrată mai detaliat cu ajutorul următoarelor exemple de realizare care nu trebuie interpretate în niciun fel ca limitând prezenta descriere.

Exemple de realizare

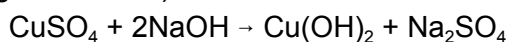
Exemplul 1: *Obținerea TiO_2 (formă cristalină rutil sau anatas) care are suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} (pigment anorganic industrial pe bază de TiO_2 , rutil sau anatas, modificat cu clustere de Cu^{2+})*

RO 135306 B1

1 Se realizează o soluție apoasă de 150 L de NaOH 1 M și se agită la temperatura
2 ambientală pentru a se obține omogenizarea acestei soluții. NaOH este adăugat în exces
3 în reacție pentru că această reacție este favorizată de un pH bazic optim de aproximativ
4 9-10.

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

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



16 După ce are loc această reacție, se adaugă lent o cantitate de 100 kg TiO₂ (anatas
17 sau rutil). Această adăugare are loc cu agitare continuă, agitare care este continuată între
18 1 h și 1,5 h, preferabil 1 h, după terminarea adăugării întregii cantități de TiO₂.

19 După această etapă, se încălzește tot amestecul de reacție la aproximativ 95...100°C
20 cu agitarea continuă pentru încă 1 h. La această temperatură, Cu(OH)₂ se oxidează la Cu₂O
21 și ionul de Cu²⁺ se depune pe suprafața particulei de TiO₂. Se lasă suspensia obținută în
22 repaus, la temperatura camerei, pentru a se răci și pentru separarea fazelor.

23 După răcire, se obține o suspensie concentrată care conține ca produs majoritar TiO₂
24 având dimensiunea particulelor cuprinsă în intervalul 1...50 microni și care are suprafața
25 decorată cu clustere de Cu²⁺ cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5...15 nm, preferabil
26 0,5...10 nm (pigmentul anorganic industrial pe bază de TiO₂, rutil sau anatas, modificat cu
27 clustere de Cu²⁺). Ca produs secundar, suspensia apoasă conține Na₂SO₄ și NaOH
28 nereacționat care are rolul de a menține un pH bazic în jur de 9...10. pH-ul bazic are rolul de
29 a proteja TiO₂ cu suprafața decorată cu clustere formate din ioni de Cu²⁺ care ar fi atacați la
30 o valoare a pH-ului mai mică de 9. Astfel, excesul de NaOH are un rol dublu: favorizează
31 desfășurarea reacției cu obținerea pigmentului anorganic industrial pe bază de TiO₂ modificat
32 cu clustere de Cu²⁺ și menține produsul obținut păstrând o valoare a pH-ului bazică.

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

35 Faza solidă care conține particule TiO₂ având dimensiune micrometrică și care au
36 suprafața decorată cu clustere de Cu²⁺ cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5...15 nm,
37 preferabil 0,5...10 nm, se depune pe baza vasului, iar soluția apoasă care conține produșii
38 secundari de reacție și excesul de NaOH nereacționat va fi îndepărtat prin una din metodele
39 cunoscute specialistului în domeniu.

40 În acest exemplu de realizare se obține TiO₂ care are dimensiunea cristalului între
41 1...50 micrometrii și are suprafața decorată cu 2% Cu²⁺ procente de masă raportate la
42 cantitatea totală de TiO₂ nemodificat introdus în reacție.

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

RO 135306 B1

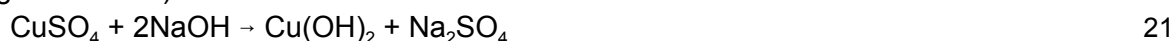
Dacă se dorește să se obțină sub formă de pulbere uscată, faza solidă se usucă în cuptoare de calcinare la 150°C și apoi se macină până la granulația dorită în, de exemplu, dar fără a fi limitat la, mori cu bile și se introduce în compozițiile dorite. 1
3

Exemplu 2: Obținerea TiO_2 (formă cristalină rutil sau anatas) care are suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{1+} (pigment anorganic industrial pe bază de TiO_2 , rutil sau anatas, modificat cu clustere de Cu^{1+}) 5

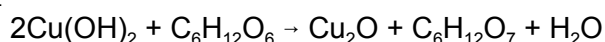
Se realizează o soluție apoasă de 150 L de NaOH 1 M și se agită temperatura ambientală pentru a se obține omogenizarea acestei soluții. NaOH este adăugat în exces în reacție pentru că această reacție este favorizată de un pH bazic optim de aproximativ 9-10. 7
9

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% ioni de Cu^{2+} procente de masă raportate la greutatea totală a TiO_2 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 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. 11
13
15
17

$CuSO_4$ este o sare solubilă a cuprului care în prezența de NaOH produce $Cu(OH)_2$ (bază greu solubilă) 19



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 Cu^{2+} la Cu^{1+} folosind o reacție redox. Ca agent reducător se folosește glucoza care se oxidează la acid gluconic cu formare de Cu_2O . 23
25



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 h și 1,5 h, preferabil 1 h, după terminarea adăugării întregii cantități de TiO_2 . 27
29

După această etapă, se încălzește lent tot amestecul de reacție la aproximativ 95...100°C (cu creșterea lentă a temperaturii de 2°C/min) etapă când are loc depunerea ionilor de Cu^{1+} pe suprafața particulei de TiO_2 . Agitarea acestei soluții este continuată pentru încă 1-1,5 h, preferabil 1 h. 31
33

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 produșii secundari de reacție ($C_6H_{12}O_7$ și excesul de NaOH nereacționat) va fi îndepărtată prin una din metodele cunoscute specialistului în domeniu. 35
37
39

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.. 41
43

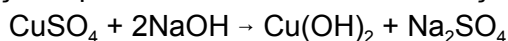
Deoarece pigmentul anorganic industriale modificat pe bază de oxid metalic semiconductor are suprafața decorată cu clustere formate din ioni de Cu^{1+} , care este instabil, se recomandă uscarea și calcinarea soluției în cuptoare de calcinare la o temperatură de 200°C, timp de 3 h. Masa obținută la calcinare 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 compoziții. 45
47
49

RO 135306 B1

1 **Exemplul 3:** Obținerea ZnO care are suprafața particulei decorată cu clustere de
Cu²⁺ (pigment anorganic industrial pe bază de ZnO modificat cu clustere de Cu²⁺)

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

7 La această soluție de NaOH 1M, se adaugă o cantitate de CuSO₄ pentahidratat
calculată astfel încât să se obțină procentul dorit de ioni metalici depuși pe ZnO (de exemplu,
9 pentru a se obține ZnO care are depus 2% ioni de Cu²⁺ procente de masă raportat la
cantitatea totală de ZnO nemodificat introdus în reacție, se adaugă 8 Kg de CuSO₄
11 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 ZnO. Acest procent poate varia
13 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.



15 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,
17 preferabil 1 h după terminarea adăugării întregii cantități de ZnO.

19 După această etapă, se încălzește tot amestecul de reacție la aproximativ 95...100°C
cu agitare continua pentru încă 1 h. La această temperatură, Cu(OH)₂ se oxidează la CuO
și ionii de Cu²⁺ se depun pe suprafața particulei de ZnO. Se lasă suspensia obținută în
21 repaus, la temperatura camerei, pentru a se răci și pentru separarea fazelor.

23 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
25 particulei de ZnO clustere de Cu²⁺ cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5...15 nm, mai
preferabil 0,5...10 nm. Ca produs secundar, suspensia apoasă conține Na₂SO₄ și NaOH
nereacționat care are rolul de a menține un pH bazic în jur de 9...10. Astfel, excesul de
27 NaOH are un rol dublu: favorizează desfășurarea reacției cu obținerea ZnO cu clustere de
Cu²⁺ și menține produsul obținut păstrând o valoare a pH-ului bazică.

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

31 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
33 0,5...10 nm (pigment anorganic industrial pe bază de ZnO modificat cu clustere de Cu²⁺) se
depone pe baza vasului, iar soluția apoasă care conține produșii secundari de reacție și
35 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
37 350°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 compozițiile dorite.

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

43 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 compoziții de rășini de
45 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
47 fi limitate la aceste produse. Analizele compușilor descriși de prezenta invenție.

RO 135306 B1

Test de eficiență antibacteriană realizat într-un laborator de microbiologie de nivel universitar - fig. 5.	1
Pentru a testa eficiența antimicrobiană a pigmentilor anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori, așa cum este descris în prezenta invenție, 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 însămânțat o cultură de <i>Candida albicans</i> (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 TiO_2 modificați cu clustere de Cu^{2+} (poziția 3), vopsele cu ioni de argint (poziția 2), vopsea biocidă cu benzotiazol (poziția 4), vopsea normală cu conținut de pigment nemodificat de TiO_2 (poziția 1), precum și o soluție concentrată de TiO_2 nanometric dopat cu Ag (poziția 5). Placa s-a lăsat la incubat la 37°C timp de 24 h, apoi s-au citit rezultatele. Eficiența antibacteriană s-a evaluat prin măsurarea diametrului de inhibiție din jurul fiecărei soluții. Pentru pigmentul anorganic industrial pe bază de oxid metalic semiconductor dezvăluit în prezenta invenție, 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 1 cm, pentru vopseaua pe bază de ioni de Ag diametrul zonei de inhibiție a fost de maximum 0,5 cm). Deci, pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de TiO_2 cu clustere de Cu^{2+} dezvăluit și obținut în prezenta invenție, și-a demonstrat efectul bactericid asupra culturii de <i>Candida</i> .	3 5 7 9 11 13 15 17 19
Pigmenții anorganici industriali modificați dezvăluiți de prezenta invenție au fost testați pentru verificarea activității bactericide folosindu-se următoarele tulpini de bacterii: <i>Pseudomonas aeruginosa</i> CECT-116 (ATCC-15442), <i>E. Coli</i> CECT-405 (ATCC 10536), <i>Staphylococcus aureus</i> CECT-239 (ATCC-6538) și <i>Enterococcus hirae</i> CECT-4081 (ATCC-1054).	21 23 25
Pigmenții anorganici industriali modificați dezvăluiți de prezenta invenție 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 fotocatalitice semiconductoare. Testarea activității antivirale s-a făcut folosind tulpini virale de Coronavirus 229E (ATCC VR-740). Rezultatele au indicat că pigmentii anorganici modificați, obținuți prin prezenta invenție au activitate antivirală.	27 29 31
Testele au evidențiat efectul bactericid asupra acestor tulpini 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 compoziții care cuprind pigmentul anorganic industrial modificat conform invenției.	33 35
Compoziția de vopsea pentru diferite suprafețe (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+} .	37 39
Pentru compoziții 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 invenției cantitate calculată în așa 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.	41 43
Pentru realizarea de acoperiri de pardoseli cu trafic ridicat, se prepară rășini de acoperire, se omogenizează prin metodele cunoscute și apoi se aplică pe pardoseli.	45

RO 135306 B1

1 Pentru prepararea unor compoziții pe bază de gel potrivit pentru acoperirea diverselor
suprafețe, s-a adăugat 10% procente în greutate de pulbere de pigment anorganic industrial
3 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
5 fabricarea diferitelor forme de fibră de sticlă.

Pentru prepararea unei compoziții pe bază de rășină folosită la impregnarea
7 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
9 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
11 diverse suporturi textile.

Pentru prepararea compozițiilor de email ceramic, s-a folosit atât pulbere de pigment
13 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
15 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 bucătărie,
17 în special a farfuriilor.

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

Pentru prepararea diferitelor formulări farmaceutice, s-au folosit pigment anorganic
23 industrial pe bază de ZnO cu suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} și TiO_2 cu
25 suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} care au fost introduse în creme, unguente
și alte produse cosmetice care au fost testate. Acestea au dat rezultate foarte bune pentru
27 combaterea diferitelor micoze și dermatomicoze provocate de diverși factori patogeni.

Concluzii

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

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

Pigmenții anorganici industriali modificați dezvăluți de prezenta invenție au
41 dimensiuni de ordinul micrometrilor și pot fi introduși în foarte multe compoziții care rămân
stabile în timp (vopseluri, lacuri, diferite materiale de construcție cu rol de protecție a
43 suprafețelor, compoziții farmaceutice pentru tratarea infecțiilor pielii cauzate de bacterii).
Aceste compoziții au proprietăți bactericide și protejează suprafețele pe care sunt aplicate
45 împotriva dezvoltării bacteriilor.

RO 135306 B1

Revendicări

1. 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 tranziționale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5...15 nm. 3 5 7
2. Pigment anorganic industrial modificat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, clusterele formate din cationi ai metalelor tranziționale de tip d au dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5...10 nm. 9
3. Pigment anorganic industrial modificat conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde 1...4% procente de masă de cationi ai metalelor tranziționale de tip d raportate la cantitatea totală de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție, mai preferabil 2...3% și cel mai preferabil 2%. 11 13
4. Pigment anorganic industrial modificat conform oricăreia dintre revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că**, metalul tranzițional de tip d este ales preferabil dintre Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co. 15 17
5. Procedeu industrial de obținere a unui pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor din revendicările 1-4, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: 19
 - a. agitarea unei soluții apoase de NaOH 1M la temperatura camerei pentru cel puțin 30 min până la obținerea unei soluții omogene; 21
 - b. adăugarea la soluția de la punctul a) a unei sări de forma MX, unde M este un metal tranzițional de tip d cu continuarea agitării la temperatura camerei pentru încă cel puțin 30 min; 23 25
 - c. adăugarea lentă a oxidului metalic semiconductor nemodificat sub forma de pulbere având dimensiunea particulei între 1...50 microni la soluția de la punctul b și continuarea agitării pentru încă 1 h până la 1,5 h, preferabil 1 h după ce a fost adăugată întreaga cantitate de oxid; 27 29
 - d. ridicarea temperaturii soluției la 95...100°C cu continuarea agitării pentru încă 1 h; 31
 - e. lăsarea în repaus a soluției astfel obținută pentru a se obține o suspensie concentrată de oxid metalic semiconductor modificat, suspensie care are raportul între pigmentul anorganic industrial modificat și apă de 1 la 1,5 părți în greutate. 33
6. Procedeu industrial de obținere conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde, suplimentar, separarea fazei solide care conține pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor conform revendicărilor 1-4 din suspensia rezultată din etapa e). 35 37
7. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 5-6, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde, opțional, 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 c de adăugare a oxidului metalic semiconductor. 39 41
8. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 4-7, **caracterizat prin aceea că**, metalul tranzițional 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^- . 43
9. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 5-8, **caracterizat prin aceea că**, 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 mangan, cea mai preferată fiind sulfatul de cupru. 45 47 49

RO 135306 B1

1 10. Compoziție, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde pigmentul anorganic industrial
modificat pe bază de oxid metalic semiconductor cu suprafața particulei decorată cu clustere
3 formate din ioni ai metalelor tranziționale de tip d conform revendicărilor 1-4, sau obținut prin
procedeul din revendicările 5-9.

5 11. Compoziție conform revendicării 10 utilizată în vopseluri, lacuri, emailuri, rășini,
adezivi, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

7 12. Compoziție conform revendicării 10 utilizată în materiale de construcții ca, gleturi,
betoane, mortare, ciment, hârtie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de
9 protecție polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurățare, asfalt
sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare sau filer de
11 umplutură.

13 13. Compoziție conform revendicării 10 utilizată în produse farmaceutice cu efect
bactericid ca unguente, creme, mixturi care asigură protecția pielii la factorii patogeni care
pot infecta sau popula aceste suprafețe.

15 14. Compoziție conform revendicării 13 utilizată în tratarea micozelor și
dermatomicozelor.

17 15. Compoziție conform revendicării 10 utilizată pentru protecția antimicrobiană,
antivirală și antifungică a suprafețelor din incintele cu risc ridicat de apariție a agenților
19 patogenici nosocomiali.

21 16. Metodă de eliminare a factorilor patogeni care cuprinde aplicare a oricăreia dintre
compozițiile din revendicările 10-15 pe suprafața care se dorește a fi igienizată.

23 17. Metodă de eliminare a factorilor patogeni conform revendicării 16 care cuprinde,
suplimentar, etapa de iradiere cu lumină din spectrul vizibil a suprafeței pe care s-a aplicat
compoziția.

(51) Int.Cl.

C09C 1/36 (2006.01);

C09D 17/00 (2006.01);

B01J 21/06 (2006.01)

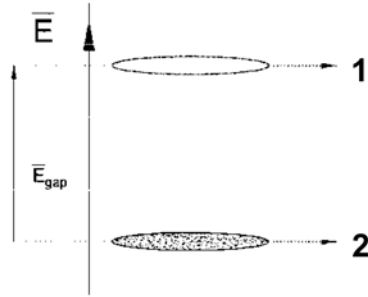


Fig. 1

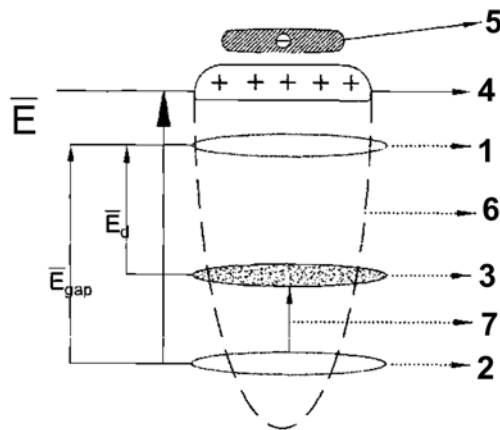


Fig. 2

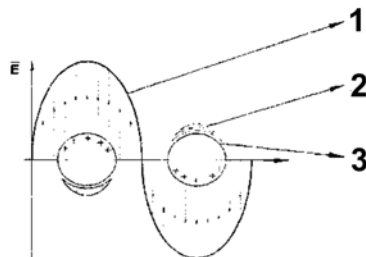


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C09C 1/36 (2006.01);

C09D 17/00 (2006.01);

B01J 21/06 (2006.01)

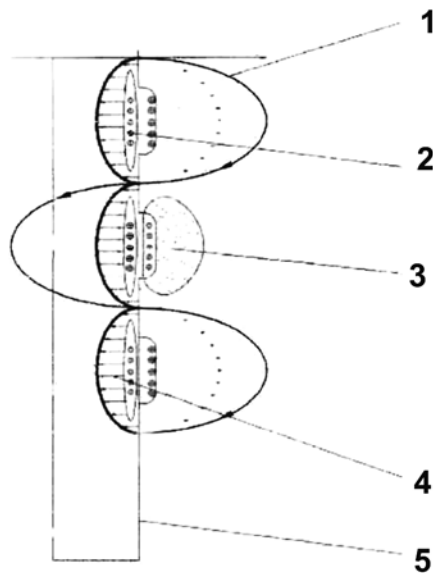


Fig. 4

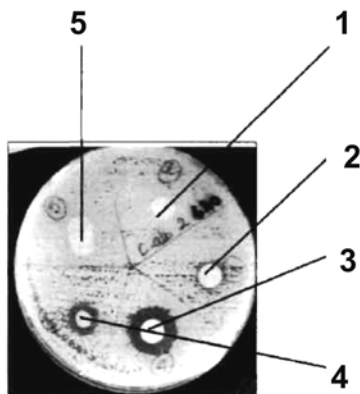


Fig. 5

