



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00297

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

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

(71) Solicitant:
• 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, BUCUREȘTI

Data publicării raportului de documentare:
29.11.2021

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

(57) Rezumat:

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

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

Revendicări: 17
Figuri: 5

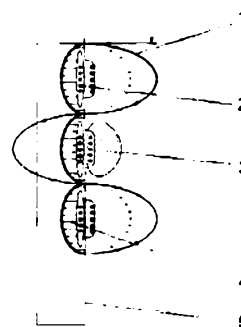


Fig. 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2020 cu 297
Data depozit	28-05-2020

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

Descriere

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

Stadiul tehnicii

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

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

În brevetul US 7449245B2 din 2008 se descrie o metodă de producere a unui substrat fotocatalitic pe bază de TiO_2 care se prepară pornind de la un solvent organic, cum ar fi alcoolii, cetone, eteri, amide și amestecuri ale acestora, de preferință 1-propanol, izopropanol, sec-butanol, terț-butanol, alcool izobutil, n-butanol și izomerii pentanol, în special 1-pentanolul, în care se dizolvă un compus de titan hidrolizabil de forma TiX_4 în care grupările X hidrolizabile pot fi alcoxizi (preferabil alcoxizi C1-6, de exemplu metoxi, etoxi, n-propoxi, izopropoxi, butoxi, izobutoxi, sec-butoxi și tert-butoxi), ariloxizi (de preferință C6-10- aloxi, de exemplu fenoxizi), aciloxizi (de preferință, acizoxizi C1-6, de exemplu, acetoxizi sau propioniloxizi) sau alchilcarbonil (preferabil alchilcarbonil C2-7, de exemplu, acetyl). În 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 $75^\circ C$ și $300^\circ C$ între 0,5 ore și până la 8 ore. Făcând bilanțul de masă și molar al reacției se observă că randamentul reacției este foarte scăzut în produs util (aproximativ 5%) și se generează foarte mulți compuși secundari, deșeuri chimice greu de inactivat.

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 **US2011/0042504A1** se descrie un material fotocatalitic folosit pentru tratarea suprafețelor care poate cuprinde un catalizator al unui oxid metalic împreună cu un dopant metal, sub forma de sare, care are rolul de a modifica activitatea 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 ineficientă industrial. Compoziția descrisă în cererea de brevet US2011/0042504A1 se activează printr-un proces de upconversie și nu printr-o metodă fotocatalitică.

În studiul „Highly Efficient F, Cu doped TiO₂ anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections” de Leyland NS se descrie un procedeu de obținere a unui substrat 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 deseuri extrem de toxice (azotați, compuși cu fluor, extrem de corozivi) iar randamentul global al procesului este extrem de mic.

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

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

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

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

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

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

Scopul prezentei invenții este de a furniza un pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor având o dimensiune a particulelor în intervalul cuprins între 1-50 micrometri și unde suprafața particulelor este decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-15 nm. Într-un alt exemplu de realizare, clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-10 nm. De asemenea, procentul masic al ionilor metalelor tranzitionale 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 nemodificat introdus în reacție. Pigmentul anorganic industrial modificat pe baza de oxizii metalici semiconductori conform prezentei invenții au efect puternic bactericid, efect fotocatalitic sub influența radiației luminoase din spectrul vizibil și catalitic la întuneric (în absența luminii).

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 tranzitionale 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).

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 de chimie „verde” - ecologică – și din care să nu rezulte deșeuri chimice periculoase și greu de îndepărtat.

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)

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 invenții pe suprafața care se dorește a fi igienizată și iradierea acestora cu lumina din spectrul vizibil sau prin folosirea acestora în absența luminii.

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

Descrierea pe scurt a invenției

Prezenta invenție elimina dezavantajele din stadiul tehnicii menționate anterior prin furnizarea obiectelor din revendicările anexate descrierii.

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 clusteri formate din ioni ai metalelor tranzitionale 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 raspuns fotocatalitic în domeniul vizibil datorită căruia au numeroase aplicații. Acești pigmentii anorganici industriali modificați pe baza 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).

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

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 clusteri formați din ioni ai metalelor tranzitionale de tip d. Aceste compoziții sunt obținute prin introducerea pigmentului anorganic industrial modificat pe baza 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).

De asemenea produsul dezvăluit de prezenta invenție poate fi introdus în materiale de construcții ca gleturi, betoane, mortare, ciment, asfalturi 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.

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

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

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

Definirea termenilor și descrierea figurilor

- Termenul "pigment anorganic sau pigment industrial sau pigment anorganic industrial nemodificat" se referă la particula de TiO_2 , formă cristalină anatas sau rutil, sau la particula de ZnO cu dimensiuni micrometrice (1-50 micrometrii); de asemenea mai este cunoscut sub denumirea de oxid metalic semiconductor vrac sau bulk;
- Expresia „suprafață oxidului metalic semiconductor este decorată cu clustere formate din ioni ai metalelor tranzitionale” înseamnă ca suprafața oxidului

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

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

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

Figura 2 ilustrează creșterea degenerării orbitalilor de valență HOMO sub influența câmpului electric generat de către clusterul de cationi metalici, în zona interfacială a joncțiunii p-n, degenerare ce conduce la micșorarea valorii energiei benzii interzise. Astfel: (1) banda de conducție electronică (LUMO), (2) bandă de valență (HOMO), (3) orbitalii de valență degenerați sub influența câmpului electric al clusterului ce sunt caracterizați de o valoare mai mică energetică (E_d), (4) 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 Benzi interzise ($\Delta E = E_{\text{gap}} - E_d$) în urma acțiunii câmpului electric generat de cluster.

Figura 3 ilustrează apariția fenomenului de oscilație a sarcinilor electrice libere într-o nanoparticulă atunci când este strabătută 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.

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

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

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

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

Inventatorul prezentei cereri a descoperit, în mod surprinzător, pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxizii metalici semiconductori având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometrii cu suprafața decorată cu clustere de ioni ai metalelor tranziționale de tip d, conform prezentei invenții, au activitate biologică și în absența luminii. 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 pot influența câmpul electric existent la suprafața membranei celulare bacteriene.

S-au făcut teste de eficiență antibacteriană a acestor oxizi metalici semiconductori cu dimensiuni micrometrice și care au depuși la suprafață clustere de ioni de Cu^{2+} într-un laborator internațional, certificat de mai multe organisme de auditare. Testarea eficienței s-a făcut conform cu standardul de testare EN 1276 - Antiseptice și dezinfectante chimice (testarea cantitativă a suspensiei pentru evaluarea activității bactericide a antisepticelor și dezinfectantelor chimice utilizate în domeniul agro-alimentar, industrial, casnic și în colectivități). Standardul de testare prevede incubarea tulpinilor bacteriene la întuneric. Testul a arătat că acești pigmenți anorganici industriali modificați pe bază de oxizii metalici semiconductori cu dimensiunea particulei de ordinul micrometrilor și care au suprafața decorată cu clusteri formați din ioni ai metalelor tranziționale conform invenției (care mai sunt denumiți și pigmenți anorganici industriali modificați) prezintă activitate bactericidă după incubare la întuneric pe tulpini de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC-15442), *Escherichia coli* (ATCC 10536), *Staphylococcus aureus* (ATCC-6538), *Enterococcus hirae* (ATCC-10541), *Candida albicans* (ATCC 10231). La suprafața acestor celule bacteriene există un câmp electric ce le înconjoară. Rezultatul neașteptat demonstrat prin aceste teste poate fi explicat prin prezența unor dipoli la interfața oxid metalic semiconductor- cluster de ioni ai metalului tranzițional, dipoli ce perturbă câmpul electric al bacteriei și destabilizează membrana bacteriană. Acest mecanism de acțiune dezvăluit pentru produsul din prezenta invenție este asemănător cu al peptidelor cationice alfa-helicante.

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

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

Până acum, efectul 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 tranzitionale de tip d. Dimensiunea acestor clustere este de ordin nanometric și este cuprinsă în domeniul 0,5-15 nm. Într-un alt exemplu de realizare din 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 denumeste 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 electromagnetică 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 suprafața este decorată cu clusteri formați 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 interfață între două medii dielectrice diferite, interfață ce generează la nivelul clusterului dipoli electrici ce destabilizează câmpul electric bacterian și membrana bacteriană, asemănător peptidelor cationice alfa-helicante.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 pigmenți anorganici industriali nemodificați de dimensiuni micrometrice, 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, și 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 micrometri 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 există 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.

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

Se cunoaște din fizica cuantică și a nanoparticulelor că atunci când o sferă metalică cu dimensiunile unei nanoparticule este iradiată de o radiație electromagnetică, câmpul 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 este caracterizat de variația în timp a vectorului intensitate electrică a câmpului electric. Norul de electroni de la suprafața nanoparticulei se deplasează(fig 3-2), apare o forță columbiană de atracție între norul de electroni 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 (fig 3-3) în material datorită undelor electromagnetice. Aceste oscilații ale densității de electroni liberi în raport cu sarcinile pozitive, generatoare de dipoli electric la suprafața materialului, se definesc ca PLASMON. Condiția de cuantificare a unui PLASMON este stabilită când frecvența luminii este în rezonanță cu frecvența de oscilație electronilor liberi din nanoparticulă, oscilație ce apare ca urmare a forței

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

Clusterelor cationice nanometrice au dimensiuni mult mai mici decât semiperioda lungimii de undă din domeniul vizibil, iar sarcinile electrice libere formează un nor electronic la suprafața lor. De aceea, la iradierea cu radiație electromagnetică din spectru vizibil (fig 4-1), propagarea în spațiu a câmpului electric al acestei radiații destabilizează norul de electroni liberi ai clusterului (fig 4-2) și realizează o distribuție spațială a sarcinilor electrice. Această redistribuție periodică a sarcinilor electrice libere din cluster, în funcție de orientarea vectorului intensitate a câmpului electric, generează apariția unui moment de dipol variabil în zona interfacială a clusterului, similar unui plasmon (fig 4-3). Joncțiunea p-n formează un plasmon de suprafață localizat (localized surface plasmon – LSP), la interfața căreia apare fenomenul de rezonanță a electronilor liberi în raport cu vectorul intensitate al câmpului (rezonanță plasmonică de suprafață - surface plasmon resonance SPR). Deși unda electromagnetică este reflectată în totalitate la interfață, datorită fenomenului de rezonanță plasmonică, mișcarea electronilor liberi ai clusterului sub acțiunea vectorului intensitate câmp electric (fenomen denumit undă plasmon polariton de suprafață) generează un câmp electric plasmonic de radiații care pătrunde în substratul de oxid metalic semiconductor (fig 4-4). Deoarece joncțiunea p-n, în zona interfacială substrat semiconductor – strat metalic, are rolul de a cupla plasmoni orbitalii de valență (HOMO) din oxidul metalic semiconductor (fig 4-5), câmpul electric plasmonic de radiații care pătrunde în substratul de oxid metalic semiconductor acționează asupra orbitalilor electronici ai benzi de valență (HOMO), unde generează o serie de perechi electroni – goluri. Golurile sunt fixe, în banda de valență (HOMO), dar electronii generați de goluri migrează sub acțiunea câmpului electric în banda de conducție (LUMO), producându-se excitarea oxidului metalic semiconductor. Ca atare, sub acțiunea câmpului electric al luminii din spectrul vizibil, fenomenul de rezonanță plasmonică a electronilor liberi din cluster transmite energia radiației 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 luminii a lui Rayleigh și soluția Mie la ecuațiile lui Maxwell (cunoscută și sub numele de soluția Lorenz – Mie – Debye sau împrăștirea Mie – MIE scattering), soluție ce descrie împrăștirea unei unde plane 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

domeniu spectral vizibil.

Astfel, oxizii metalici semiconductori modificați conform invenției având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometri cu suprafața decorată cu clusteri formați 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 de prezenta invenție poate fi folosit pentru obținerea unor compoziții pe baza 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.

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

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

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

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

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

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

- a) se agită o soluție apoasă bazică de NaOH 1M la temperatura camerei pentru cel puțin 30 de minute până la obținerea unei soluții omogene;
- b) se adaugă la soluția de la punctul a) o sare de forma MX, unde M este un metal tranzițional de tip d, cu continuarea agitării la temperatura camerei pentru încă cel puțin 30 de minute;
- c) se adaugă lent oxidul metalic semiconductor nemodificat sub forma de pulbere cu dimensiuni ale particulei de semiconductor între 1-50 microni la soluția de la punctul b și se continuă agitarea pentru încă 1h până la 1,5h, preferabil 1h după ce a fost adăugată întreaga cantitate de oxid;
- d) se ridică temperatura soluției la $95-100^\circ\text{C}$ cu continuarea agitării pentru încă o oră;
- e) se lasă în repaus soluția astfel obținută pentru a se obține suspensia concentrată de pigment anorganic industrial modificat pe bază oxid metalic semiconductor,
- 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.

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

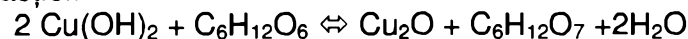
Într-un exemplu de realizare din prezenta invenție, cationii ce se depun pe suprafața particulei oxizilor metalici semiconductori din prezenta invenție, sunt obținuți folosind săruri solubile de forma MX, unde M este un metal tranzițional de tip d și X este ales, în mod preferat, dintre SO_4^{2-} , NO_3^-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

Fe, V, Cr, Co. Cele mai bune rezultate privind efectul bactericid au fost obținute cu 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.

Oxidul metalic semiconductor nemodificat folosit ca materie primă este ales dintre TiO₂ anatas, TiO₂ 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 separa, rămânând omogene.

Suplimentar, procedeul de obținere mai poate cuprinde și o etapă de reducere a ionului metalic de la o stare de oxidare superioară (de exemplu de la M²⁺) la o stare de oxidare inferioară (de exemplu M¹⁺) 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 Cu²⁺ la Cu¹⁺. Reducerea la o stare inferioară de oxidare are la bază o reacție redox care folosește glucoza ca agent reducător.

În urma acestei etape, glucoza este oxidată la acidul gluconic cu formarea de Cu₂O conform reacției:



Suspensia concentrată care conține pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor având dimensiunea particulei cuprinsă în intervalul 1-50 microni cu suprafața decorată cu ioni ai metalelor 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.

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 ore. 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.

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.

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

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 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 randamente foarte scăzute, de maxim 5-7%.

Înca 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.

Procedeul tehnic dezvoltat 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 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 de necesitatea obținerii unor particule care să respecte cerințele legate de protecția mediului și de cerințele tehnologice ale diferitelor formulări industriale.

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

Avantajele acestui procedeu este că se obțin randamente ridicate (aproximativ 40%), este relativ simplu de realizat, deoarece nu folosește precursori de oxizi metalici semiconductori și reacția este relativ ușor de controlat. De asemenea, ionii metalici folosiți pentru a forma clusterelor - sunt cationi de metale tranziționale care pot forma ioni divalenți de tipul Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr, Co și nu numai, putând fi folosit orice metal tranzițional care are orbitalul „d” neocupat. Prin procedeul dezvoltat în prezenta invenție, se obțin pigmentii 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 tranzițional M raportat la masa de oxid metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție. Într-un exemplu de realizare mai preferat, se obțin pigmentii anorganici industriali modificați 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 metalic semiconductor nemodificat introdus în reacție. Într-un exemplu de realizare și mai preferat, se obțin pigmentii anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori 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 introdus în reacție.

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

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 la, vopseli, 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, 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 modificat (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 baza 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 baza 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 ca 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 baza 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.

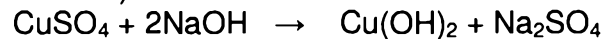
Exemple de realizare

Exemplul 1: Obținerea TiO₂ (formă cristalină rutil sau anatas) care are suprafața particulei decorată cu clustere de Cu²⁺ (pigment anorganic industrial pe bază de TiO₂, rutil sau anatas, modificat cu clustere de Cu²⁺)

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

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

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



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

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

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

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

Faza solidă care conține particule TiO₂ având dimensiune micrometrică și care au suprafața decorată cu clustere de Cu²⁺ cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, preferabil 0,5-10 nm, se depune pe baza vasului, iar soluția apoasă care

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

În acest exemplu de realizare se obține TiO_2 care are dimensiunea cristalului între 1-50 micrometrii și are suprafața decorată cu 2% Cu^{2+} procente de masă raportate la cantitatea totală de TiO_2 nemodificat introdus în reacție.

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

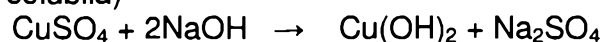
Dacă se dorește să se obțină sub formă de pulbere uscată, faza solidă se usucă în cuptoare de calcinare la 150°C și apoi se macină până la granulația dorită în, de exemplu, dar fără a fi limitat la, mori cu bile și se introduce în compozițiile dorite.

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+})

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

La această soluție apoasă de NaOH 1M, se adaugă o cantitate de 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.

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



După ce are loc reacția de formare a bazei greu solubile de cation, sub agitare continuă, se realizează reacția de reducere a cuprului de la 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 .



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

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

Suspensia concentrată se lasă în repaus peste noapte pentru decantare.

Faza solidă care conține TiO_2 având dimensiunea micrometrică și suprafața decorată cu clustere de Cu^{1+} cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, mai preferabil 0,5-10 nm, se depune pe baza vasului, iar soluția apoasă care conține produșii secundari de reacție ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ și excesul de NaOH nereacționat) va fi îndepărtată prin una din metodele cunoscute specialistului în domeniu.

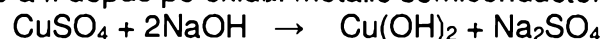
În acest exemplu de realizare se obține TiO_2 având dimensiunea particulei între 1-50 micrometrii și suprafața decorată cu clustere de 2% Cu^{1+} procente de masă raportate la cantitatea totală de TiO_2 nemodificat introdus în reacție cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, mai preferabil 0,5-10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

Deoarece pigmentul anorganic industrial 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 ore. Masa obținută la calcinare se macină până la granulația dorită în, de exemplu, dar fără a fi limitat la, mori cu bile și pulberea obținută se folosește pentru obținerea diferitelor compoziții.

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

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

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



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

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

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

obținut păstrând o valoare a pH-ului bazică.

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

Faza solidă conține ZnO având dimensiunea micrometrică și suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 0,5-15 nm, mai preferabil 0,5-10 nm (**pigment anorganic industrial pe bază de ZnO modificat cu clustere de Cu^{2+}**) se depune pe baza vasului, iar soluția apoasă care conține produșii secundari de reacție și excesul de NaOH nereacționat va fi îndepărtată prin una din metodele cunoscute specialistului în domeniu. După uscare, faza solidă se usucă în cuptoare de calcinare la 350°C și apoi se macină până la granulația dorită în, de exemplu, dar fără a fi limitat la, mori cu bile și se introduce în compozițiile dorite.

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

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 acoperire a suprafețelor realizate cu solvent pe bază de apă, pentru prepararea produseelor cosmetice, sau pentru preparare de materiale de construcții de tipul ceramicelor, dar fără a fi limitate la aceste produse.

Analizele compușilor descriși de prezenta invenție

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

Pentru a testa eficiența antimicrobiene a pigmentilor anorganici industriali modificați pe bază de oxizi metalici semiconductori, așa cum este descris în prezenta invenție, s-au încorporat acești pigmenți într-o bază de rășină. Testarea s-a făcut pe baza metodei difuzimetrice (Kirby-Bauer). Pe o placă Petri s-a însămînțat o cultură de *Candida albicans* (ATCC 10231). Pe placă s-a adugat câte 1 mL de soluție de compoziție de rășini de acoperire realizată cu pigmenți 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 ore, apoi s-au citit rezultatele. Eficiența antibacteriană s-a evaluat prin măsurarea diametrului de inhibiție din jurul fiecărei soluții. Pentru pigmentul anorganic industrial pe baza de oxid metalic semiconductor dezvăluit în 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 1cm, pentru vopseaua pe bază de ioni de Ag diametrul zonei de inhibiție a fost de maxim 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 *Candida*.

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

hiraе CECT-4081 (ATCC-1054).

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 pigmenții anorganici modificați, obținuți prin prezenta invenție au activitate antivirală.

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.

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 $2\% \text{Cu}^{2+}$.

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.

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.

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 pe bază de TiO_2 cu suprafața particulei decorată cu $2\% \text{Cu}^{2+}$ procente de masă raportat la cantitatea totală de TiO_2 nemodificat introdus în reacție. Gelul obținut poate fi folosit pentru fabricarea diferitelor forme de fibră de sticlă.

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

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

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

Pentru prepararea diferitelor formulări farmaceutice, s-au folosit pigment anorganic industrial pe bază de ZnO cu suprafața particulei decorată cu clustere de Cu^{2+} și TiO_2 cu 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 combaterea diferitelor micoze și dermatomicoze provocate de diverși factori patogeni.

Concluzii

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

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

Pigmenții anorganici industriali modificați dezvăluți de prezenta invenție au 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 suprafețelor, compoziții farmaceutice pentru tratarea infecțiilor pielii cauzate de bacterii.) Aceste compoziții au proprietăți bactericide și protejează suprafețele pe care sunt aplicate împotriva dezvoltării bacteriilor.

Revendicări

1. Un pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor selectat dintre TiO_2 rutil, TiO_2 anatas sau ZnO având o dimensiune a particulei cuprinsă în intervalul 1-50 micrometri caracterizat **prin aceea că** suprafața unei particule de oxid metalic semiconductor este decorată cu clustere formate din cationi ai metalelor tranziționale de tip d cu dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-15 nm.

2. Pigment anorganic industrial modificat conform revendicării 1 unde clustere formate din cationi ai metalelor tranziționale de tip d au dimensiuni cuprinse în domeniul 0,5-10 nm.

3. Pigment anorganic industrial modificat conform revendicării 1 și 2 care cuprinde 1-4% procente de masă de cationi ai metalelor 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%.

4. Pigment anorganic industrial modificat conform oricăreia dintre revendicările precedente unde metalul tranzițional de tip d este ales preferabil din: Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr și Co.

5. Procedeu industrial de obținere a unui pigment anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor din revendicările 1-4 care cuprinde următoarele etape:

- a) se agită o soluție apoasă de NaOH 1M la temperatura camerei pentru cel puțin 30 de minute până la obținerea unei soluții omogene;
- b) se adaugă la soluția de la punctul a) o sare de forma MX, unde M este un metal tranzițional de tip d cu continuarea agitării la temperatura camerei pentru încă cel puțin 30 de minute;
- c) se adaugă lent oxidul metalic semiconductor nemodificat sub forma de pulbere având dimensiunea particulei între 1-50 microni la soluția de la punctul b) și se continuă agitarea pentru încă 1h până la 1,5h, preferabil 1h după ce a fost adăugată întreaga cantitate de oxid;
- d) se ridică temperatura soluției la $95-100^\circ\text{C}$ cu continuarea agitării pentru încă o oră;
- e) se lasă în repaus soluția astfel obținută pentru a se obține o suspensie concentrată de oxid metalic semiconductor modificat,
- f) unde suspensia are raportul între pigmentul anorganic industrial modificat și apă de 1 la 1,5 părți în greutate.

6. Procedeu industrial de obținere conform revendicării 5 care cuprinde suplimentar separarea fazei solide care conține pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor din revendicările 1-4 din suspensia rezultată din etapa e)

7. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 5-6 care cuprinde 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 de adăugare a oxidului metalic semiconductor.

8. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 4-7 în care metalul tranzitional M este ales în mod preferat dintre Au, Ag, Cu, Ni, Fe, V, Cr, Co, iar X este ales în mod preferat dintre SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^- ,

9. Procedeu conform oricăreia dintre revendicările 5-8 unde sarea MX folosită în etapa b) este aleasă preferabil dintre azotat de argint, azotat de aur, azotat de cobalt, azotat de cupru, azotat de crom, azotat de mangan, sulfat de aur, sulfat de argint, sulfat de cupru, sulfat de cobalt, sulfat de crom, sulfat de mangan, cea mai preferată fiind sulfatul de cupru.

10. Compoziție pentru acoperirea diverselor suprafețe care cuprinde pigmentul anorganic industrial modificat pe bază de oxid metalic semiconductor cu suprafața particulei decorată cu cluster formate din ioni ai metalelor tranziționale de tip d conform revendicării 1-4 sau obținut prin procedeul din revendicările 5-9.

11. Compoziție conform revendicării 10 selectată dintre: vopseluri, lacuri, emailuri, rasini, adezivi, mase plastice polimerice, glazuri ceramice, sau ceramice industriale.

12. Compoziție conform revendicării 10 selectată din diferite materiale de construcții ca, gleturi, betoane, mortare, ciment, hârtie sau cartoane plastificate sau neplastificate, membrane de protecție polimerice și bituminoase, membrane de acoperire cu rol de autocurățare, asfalt sau mixturi asfaltice sau bituminoase, dale de construcție cu rol de autocurățare sau filler de umplură.

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

14. Compoziție conform revendicării 13 pentru utilizare în tratarea micozelor și dermatomicozelor.

15. Utilizarea compoziției din revendicarea 13 pentru realizarea unor compoziții de protecție antimicrobiană, antivirală și antifungică a suprafețelor din incintele cu risc ridicat de apariție a agenților patogenici nosocomiali, ce nu permite fixarea pe aceste suprafețe a agenților patogeni nosocomiali.

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

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

Desene

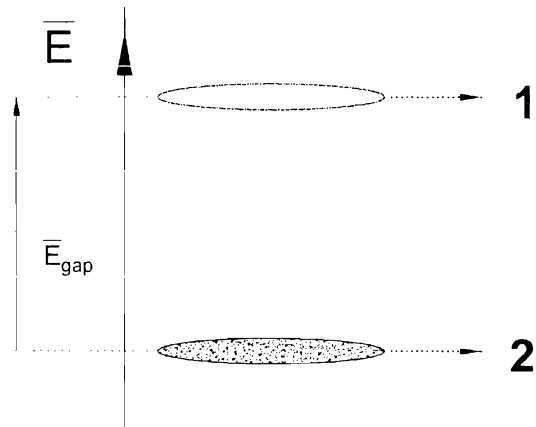


Figura 1

4

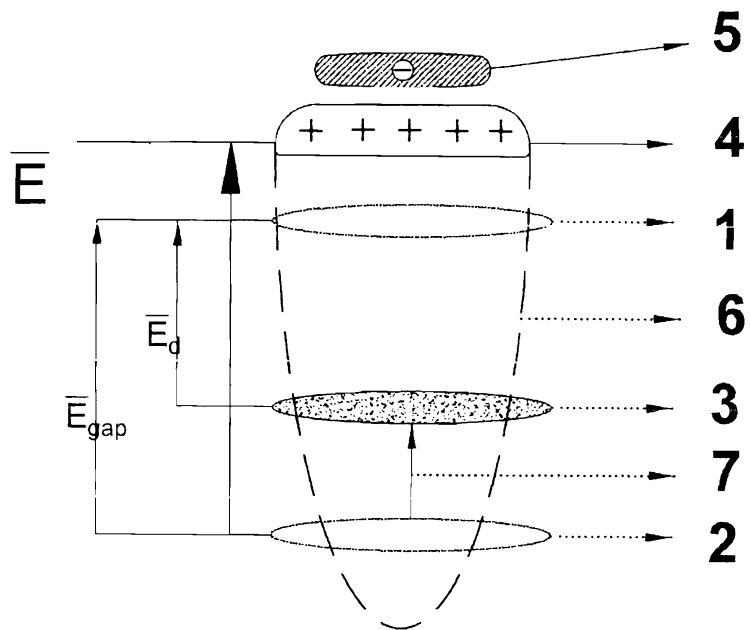


Figura 2

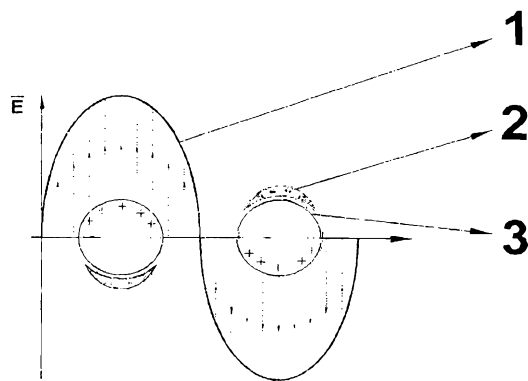


Figura 3

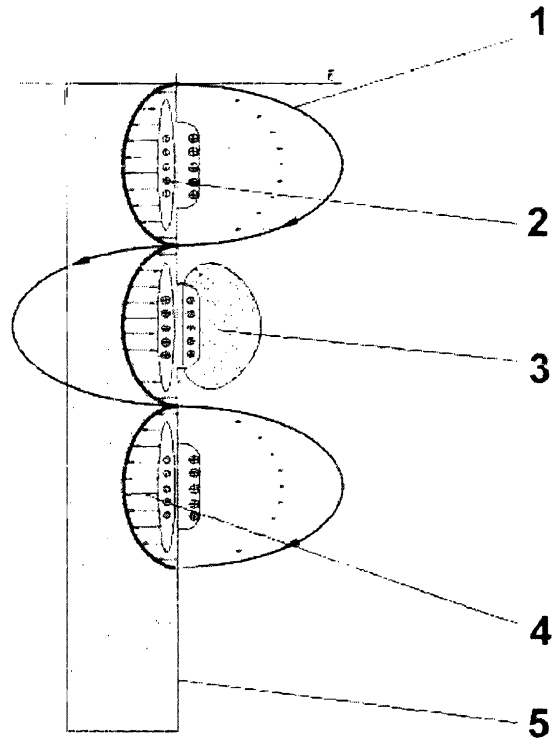


Figura 4

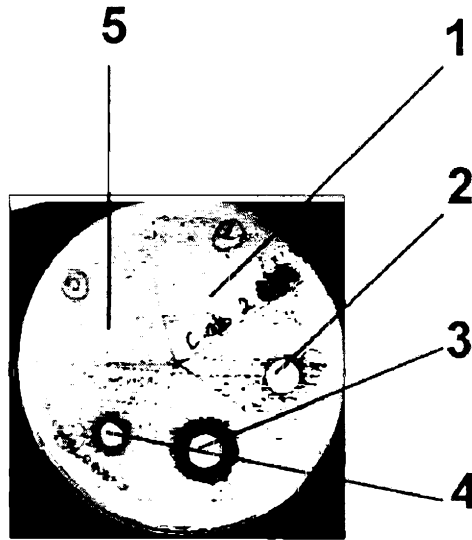


Figura 5



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

Serviciul Examinare de Fond: Chimie - Farmacie

RAPORT DE DOCUMENTARE

CBI nr. a 2020 00297	Data de depozit: 28/05/2020	Data de prioritate
----------------------	-----------------------------	--------------------

Titlul invenției	PIGMENTI ANORGANICI INDUSTRIALI MODIFICAȚI CU SUPRAFAȚA DECORATĂ CU CLUSTERI FORMAȚI DIN IONI AI METALELOR TRANZIȚIONALE DE TIP D, PROCEDU PENTRU OBTINEREA ACESTORA, COMPOZIȚII CARE ÎI CONȚIN ȘI UTILIZĂRILE LOR
------------------	--

Solicitant	BUCUREȘTEANU RĂZVAN CĂTĂLIN, STR. PEȘTERA SCĂRIȘOARA NR.1A, BL.701A, SC.A, AP.26, SECTOR 6, BUCUREȘTI, RO; STĂRUȘ GHEORGHE MIHAI, PORTNERGASSE 15/4/36, VIENA, AT
------------	---

Clasificarea cererii (Int.Cl.)	C09C 1/36, C09D 17/00, B01J 21/06 [2006.01]
--------------------------------	--

Domenii tehnice cercetate (Int.Cl.)	C09C, C09D, B01J
-------------------------------------	------------------

Colecții de documente de brevet cercetate	RO, US, WO, EP, DE, FR, GB, SI, CH, JP, KR etc
---	--

Baze de date electronice cercetate	RoPatentSearch, EPOQUE, esp@cenet
------------------------------------	-----------------------------------

Literatură non-brevet cercetată	
---------------------------------	--

Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare a documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr.
A	RO134047 A2 [Bucureșteanu Răzvan Cătălin, RO, 30 aprilie 2020 (30.04.2020)] (revendicările 1-8)	1 - 17
A	RO132438 A0 [Bucureșteanu Răzvan Cătălin, RO, 30 martie 2018 (30.03.2018)] (revendicările 1 și 2 reformulate)	1 - 17
A	US20110045204 A1 [The Robert Gordon University, GB, 24 februarie 2011 (24.02.2011)](revendicările 1, 2, 4, 13)	1 - 17

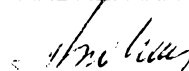
Strada Ion Ghica nr. 5, Sector 3, Cod 030044, București, România
Telefon centrală: +40-21-306.08.00/01/02/ 128/29
Fax: +40-21-312.38.19
E-mail: office@osim.ro
www.osim.ro



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

Data redactării: 23.06.2021

Examinator,
ANDREI ANA



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