



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00943**

(22) Data de depozit: **23/11/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR.ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SIMION DEMETRA,**
*BD. DIMITRIE CANTEMIR NR.9, BL.7, SC.B,
ET.3, AP.59, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;*
• **GAIDAU CARMEN CORNELIA,**
*STR.AL.PAPIU ILARIAN, NR.6, BL.42, SC.2,
AP.53, ET.6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;*
• **ZHANG WENBO, XI'AN, CHINA, CN;**
• **JIANZHONG MA, XI'AN, CHINA, CN**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR NANOCOMPOZITE
HIBRIDE, CU APLICAȚII ÎN INDUSTRIA DE PIELĂRIE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanocompozite hibride, cu aplicații în industria de pielărie. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de introducere a unui surfactant uzual de tip lauroil-glicilglicină, bis[2-butil(bis-tioacetat de sodiu)dicarboxilat de sodiu]1,10 decandil ester, respectiv dodecandiol-diglicină, în apă în raport 1 g/100 ml apă, adăugare a 0,1% celuloză într-un amestec apă/etanol, în

raport 1:1, încălzirea amestecului la temperatura de 60°C, timp de 30 min, după care se introduce nanosilice în raport 0,3 g/100 ml apă, cu menținerea încălzirii, timp de 30 min, la pH 4,5, rezultând un nanocompozit hibrid de tip polimer/surfactant/etanol/apă.

Revendicări: 4
Figuri: 7



PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR NANOCOMPOZITE HIBRIDE, CU APLICATII IN INDUSTRIA DE PIELARIE

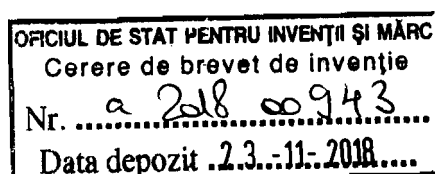
Invenția prezintă un procedeu de obținere a unor noi nanocompozite hibride: **surfactant/celuloza/silice/etanol/apa** datorate interacției dintre un polimer și un surfactant, și se adresează industriei de pielărie, la finisarea pieilor naturale pentru îmbunătățirea rezistenței la abraziune, ca filme de acoperire a suprafețelor pentru îmbunătățirea caracterului hidrofob/hidrofil a acestora.

Noutatea prezentei invenții este reprezentată de elaborarea unui sistem compatibil surfactant-polimer și obținerea unor noi nanocompozite hibride din:

- polimerul celuloză (microcristalină);
- surfactanții: lauroil-glicilglicină și două bolaforme bis[2-butil(bis-tioacetat de sodiu) dicarboxilat de sodiu], 1,10 decandiol ester respectiv dodecandiol- diglicină;
- silice, într-un sistem de solvenți etanol: apă în raport 1:1.

Lucrări similare în acest domeniu există în literatura [1-21] dar cu precădere relativ la interacția polimer-surfactant și realizarea de structuri arhitecturale în referința [17].

Pentru sisteme de tip: polimer/surfactant/etanol/apă s-au evidențiat prin microscopie electronică (SEM) și difuzia dinamică a luminii (DLS), noi structuri, care sunt complexe de asociere dependente de: concentrația de polimer și surfactant; interacțiile electrostatice și sterice dintre grupările de capăt ale tensidei cu segmentele de polimer; hidrofobicitatea polimerului; polaritatea grupărilor de capăt ale moleculelor de surfactant; sarcina contraionilor; solvenții utilizați și raportul acestora [1-21]. Forma, dimensiunea și numărul noilor structuri diferă dacă celuloza este microcristalină sau fibrilară. Substanțele care alcătuiesc aceste structuri au fost caracterizate prin microscopie electronică (SEM) și spectroscopie UV-VIS și FT/IR-ATR. Studiul a fost realizat în vederea găsirii unor posibile aplicații ale acestor noi structuri și în acest sens este importantă interacția dintre polimer-surfactant în soluții, în vederea realizării de nanocompozite hibride. Suportul (suprafața) poate fi: membrană, matrice, emulsie, etc având substanțe imobilizate cu cedare controlată și aplicații în:



medicină, cosmetică, farmacie. Morfologia nanocompozitelor hibride depinde de structura și proprietățile moleculare ale compusului macromolecular și tensidei. La interacția polimerilor cu surfactanții există o competiție între formarea agregatelor polimer-monomeri de surfactant și complexele de asociere polimer-surfactant. Această competiție este controlată de: interacțiile sterice dintre grupările de capăt ale surfactantului și segmentele de polimer, contactul dintre micelă-apă-polimer, hidrofobicitatea polimerului. În fenomenul de interacție al polimerilor cu surfactanții, prezența polimerului reduce concentrația critică micelară a tensidei și dimensiunea micelilor sferice, favorizează formarea complexelor de asociere polimer-surfactant, influențează transformarea micelilor cilindrice și veziculelor în agregate micelare mici (globulare). Introducerea polimerului într-un sistem ce conține surfactant are de asemenea, impact asupra proprietăților de solubilizare și microemulsifiere. Se cunoaște din literatură [5-21] că, compușii macromoleculari și soluțiile acestora sunt denumiți coloizi liofili. Substanțele macromoleculare formează în solvenți adecvați soluții omogene, termodinamic stabile, în timp ce în medii nesolvente pot fi dispersate doar cu obținere de latexuri (hidrosoluri) de polimeri. Interacțiile dintre polimeri și surfactanți sunt controlate de balanța dintre interacțiile hidrofobice și electrostatice cât și de temperatură, respectiv tărie ionică, conținutul de polimer în sovent. Fenomenul interacției polimer-surfactant este influențat de hidrofobicitatea lanțurilor alchil, polaritatea grupărilor de capăt ale moleculelor de surfactant și sarcina contraionilor.

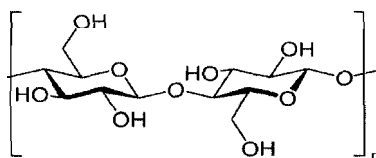
Obiectivul acestei invenții a fost formularea unor arhitecturi nano și micro structurate prin interacția polimerilor cu surfactanții (clasici, comparativ cu cei bolaformi), caracterizarea analitică prin microscopie electronică- SEM, difuzia dinamică a luminii și stabilirea posibilelor aplicații. Apar sisteme tot mai complexe în care interacțiile surfactanților cu polimerii, dau naștere la nanocompozite hibride cu proprietăți avansate evidenciate prin SEM, DLS, etc cu aplicații în finisarea suprafeței pieilor. Formarea complexelor de asociere polimer-surfactant este dependentă de compatibilitatea celor două componente. Pot exista diverse morfologii ale complexelor de asociere polimer-surfactant în funcție de:

- structura moleculară a polimerului respectiv surfactantului;
- de natura forțelor de interacție dintre solvent și surfactant sau polimer.

Dacă surfactanții favorizează apariția de bistraturi de vezicule, prin prezența polimerului apar agregate discoidale mici. Comparativ pentru tensidele neionice, acestea pot forma sau nu asociate cu polimerii neionici. Dacă interacția are loc, structurile de tip polimer-micelă globulare se transformă în polimer legat de micelă sferică, iar micelă cilindrică în micelă legată globulară. De asemenea, bistraturile planare sau sferice se modifică în agregate cu polimer legat, discoidale. Modelul prezentat în [13] poate fi aplicat pentru sistemele multicomponente ale microemulsiilor. Complexele de asociere polimer-surfactant au morfologii diferite și reduc substanțial proprietățile interfaciale ale sistemului. Materialele bolaamfifile sunt derivați de carbohidrați și sunt alcătuite dintr-un lanț hidrofoab în partea centrală a moleculelor și din două grupări hidrofile identice, la cele două capete ale acestuia. Datorită structurii, bolaamfifilele sintetizate au capacitatea de autoorganizare la interfața apă/aer sau apă/solvent, în soluții și de a scădea tensiunea superficială sau interfacială.

În cadrul prezentei invenții s-au optimizat interacțiile dintre:

- celuloza (microcristalină):

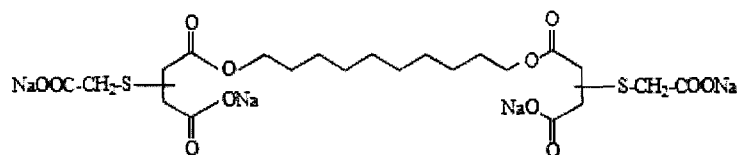


Molecule de glucoză înlanțuite formând celuloza

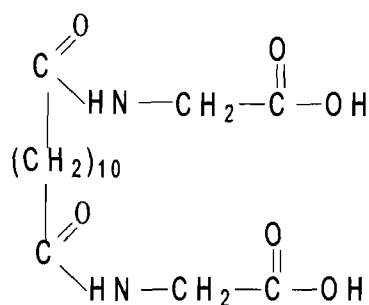
- bolaforme:

bis[2-butil(bis-tioacetat de sodiu) dicarboxilat de sodiu]1,10 decandiol ester (Bola 1):

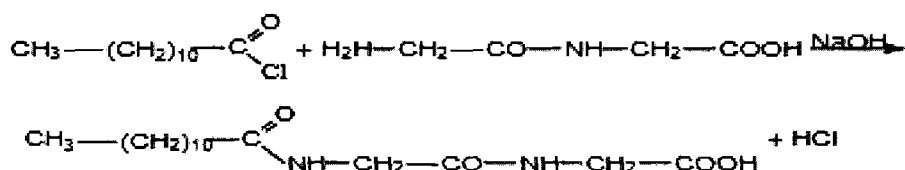
și



dodecandiol- diglicină (Bola 2):



- surfactantul clasic lauroil-glicilglicină:



care sunt substanțele de bază alături de etanol și apă, în obținerea noilor nanocompozite hibride. Nanocompozitele obținute în cadrul brevetului, pe baza de bolaforme sunt ecologice, “prietenoase cu mediul”, alcătuite din substanțe ieftine, obținute din surse regenerabile, provenite din “Chimia verde”.

În sistemele pentru obținerea nanocompozitelor hibride s-a utilizat dodecandioil-diglicină (Bola 2) obținută printr-o metodă originală la ICECHIM [20] prin acilarea glicinei cu diclorura acidului dodecandioic (reacția Schotten-Baumann) într-un mediu de reacție apă-acetonă, cu un conținut minim de solvent (8:1 raport apă: acetonă), la 50°C. Celuloza microcristalină a fost procurată de la SERVA Feinbiochemica GmbH & Co, (**MCC**). S-a folosit pentru caracterizarea tensidelor selectate un spectrofotometru GBC, model 918, având cuve de cuarț cu grosimea de strat de 1 cm, la temperatura de 20 °C. S-a mai utilizat: Spectrofotometru FTIR-ATR: Jasco, Model 4200 (domeniu 400-4000cm⁻¹, sistem optic monofascicul, rezoluție 2nm, viteza de scanare 100nm/min, tip de răspuns Transmitanță). Pentru caracterizarea prin difuzia dinamică a luminii și microscopie electronică (SEM) s-a folosit: DLS- Nano Zetasizer ZS, Malvern Instruments Ltd (la 25°C sub un unghi de 90°C) și microscop electronic SEM-QUANTA 200 (tensiune de accelerare 20kV).

Există mai multe metode de punere în evidență a concentrațiilor critice a tensidelor, respectiv a fenomenului de autoorganizare printre care și câteva

metode spectroscopice (UV-VIS și FTIR-ATR). S-a efectuat pentru bolaforma esterică (Bola 2) microscopie electronică SEM pentru diferite probe, (**fig.1**). S-au efectuat micrografiile SEM și spectrele FT/IR-ATR ale celulozei microcristalină (MCC), (**fig.2**), surfactantului clasic și bolaforme, (**fig.3**) (Anexe). Micrografiile SEM și spectrele FTIR-ATR asociate sunt prezentate în (**fig.3**) pentru a) celuloza (MCC), b) surfactantul clasic și c) pentru bolaforma dodecandioil- diglicină. S-a realizat și un studiu de difuzie dinamică a luminii pentru cei trei surfactanți în (**fig.4**) (Anexe). S-au studiat sisteme de tipul polimer (celuloză)/surfactant (clasic sau bolaforme)/etanol/apă și au fost analizate prin microscopie electronică SEM, pentru a evidenția interacția polimer-surfactant.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- filmul de nanocompozite rezultat prin evaporarea solventilor poate fi utilizat pentru superhidrofilizarea suprafețelor, pentru retenția de ex. a poluanților polari, cu efect de captare a mirosurilor și antibacterian (prin introducerea și a oxizilor de argint).;

- procedeul de obtinere a nanocompozitelor hibride nu necesita instalatii complicate, nu denatureaza substantele active imobilizate în acestea si nu presupune consumuri mari energetice, (**fig.5.a**);

- aplicarea procedurii de realizare a nanocompozitelor hibride, prin filme obtinute prin evaporarea solventilor (etanol/apa) permite realizarea de piei cu rezistenta la abraziune și un exemplu de aplicație la finisarea pieilor este prezentat în continuare, (**fig.6**).

Patru exemple de realizare a nanocompozitelor hibride pentru aplicații în finisarea pieilor sunt prezentate în continuare:

Exemplul 1

S-a introdus surfactantul clasic (lauroil-glicilglicină) în raport 1g/100 ml apă și s-a realizat o soluție, utilizată ulterior pentru diluțiile în care avem și polimer (celuloză microcristalină). Polimerul se introduce 0.1% într-un amestec apă/etanol (în raport 1:1) și se încălzesc toate la 60°C, cu agitare timp de 30 minute. După ce a fost introdus surfactantul clasic respectiv polimerul în sistemul de solventi, în etapa II se adauga și silicea în raport 0.3g/100ml apa, după care

se agita și se încălzește la 60°C din nou inca 30 minute.

Probele ce conțin sisteme de tipul polimer (celuloză)/surfactant clasic/silice/etanol/apă au fost analizate prin microscopie electronică SEM. Probele diferă ca aspect în funcție de surfactantul introdus și polimerul selectat, de concentrația polimerului sau surfactantului în probă. Se pun în evidența structuri celulozice cu aspecte și dimensiuni diferite.

Exemplul 2 identic cu experimentul 1 dar surfactantul clasic se înlocuiește cu Bola 1, pentru care soluțiile în apă conțin vezicule sau straturi veziculare.

Exemplul 3 identic cu experimentul 1 dar surfactantul clasic se înlocuiește cu Bola 2. Pentru Bola2, soluțiile în apă conțin vezicule sau straturi veziculare. Structurile floare apar pentru sisteme Bola 2/celuloza/silice într-un raport 1:1 pentru amestecul etanol/apă și pH=4,5, (**fig.5.b**), prezentat în anexa. Micrografiile SEM prezintă structuri rezultate din interacția celulozei cu bolamfifila pe bază de diglicină-Bola 2. S-a studiat interacția polimer (celuloză)-surfactant și prin DLS, iar rezultatele experimentale sunt prezentate în (**fig.7**), prezentata în anexa unde s-au identificat particule la nivel micro și nano.

Exemplul 4. Piei ovine prelucrate crust, se acopera prin pulverizare cu 1 strat de compozit hibrid "flower like", se usuca liber, se acopera cu 2 straturi succesive cu uscare intermediara de compozit de acoperire de baza format din 26% polimer acrilic compact, 12% pasta de pigment, 2-12% compozit hibrid "flower like" si 50-60% apa, se calca la 50°C si 100 atm, se repeta acoperirea de baza in functie de gradul de acoperire al suprafatei de piele, apoi se pulverizeaza 2 straturi successive cu uscare intermediara de lac de fixare pe baza de nitroceluloza cu o compozitie de 5-20% compozit hibrid "flower like", 80 % lac nitrocelulozic si 0-15% apa. Se calca final la 50°C si 100 atm.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Olteanu, "Coloizi", Editura Universității București, 1993, 274 pag. ISBN 973-9160-131
2. A.Savastița, Curs de "Biofizica sistemelor disperse", 1993
3. R. Stoica, A. Piscureanu, Ghe. Szekely, "Chimia, tehnologia și ecologia substanțelor tensioactive", Ed. Academiei Române, 2005, 15-17, 18-30
4. K. Holmberg, "Natural surfactants", Curr. Opin. Colloid Interf. Sci, 6(2), (2001), 148-159
5. M.E.L. McBain, E. Hutchinson, "Solubilization and Related Phenomenon", Academic Press, New York, 1955
6. C. Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes", John Wiley-Interscience, New York, 1973
7. K.L. Mittal, "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Plenum Press, New York, 1977
8. I. Mândru, M. Olteanu, "Surfactanți-Coloizi de asociație", Editura ARS DOCENDI, Bucuresti, 2001, 263 pag., ISBN 973-8118-89-1
9. P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Dekker, New York, NY, 3rd. edn., 1997
10. T.F. Tadros, "Applied Surfactants Principles and Applications", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005
11. M. Drew, "Physical Properties of Surfactants Used in Cosmetics", Surfactants in Cosmetics, Rieger, M.M., Rhein, L.D., ed.2, Dekker, New York, 1997
12. S. Florescu, M. Leca, "Detergenți și detergentă", Editura Academiei Române, 2003, București, ISBN 973-27-1030-6
13. P.W. Atkins, J.D. Paula, (2002), "Atkins' Physical chemistry", 7th edition, Oxford University Press, ISBN 9780198792857
14. J.H. Fuhrhop, J. Mathieu, Angew. Chem. 1984, 96, 124-137
15. J.H. Fuhrhop, J. Mathieu, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1984, 23, 100
16. K.Rusterholtz, M.Pohlchroder, "Where are the limits of life?" in "Extremophiles: microbial life in extreme environments", Edited by K.Horikoshi and W.D.Grant, Wiley-Liss, New York, 1998
17. A. Gliozzi, A. Relini, P.L.G. Chong, "Structure and permeability properties of biomimetic membranes of bolaform archaeal tetraether lipids", J. Membrane Sci., 206 (2002) 131-147.
18. A. Meister, A. Blume, "Self-assembly of bipolar amphiphiles", Current Opinion in Colloid & Interface Science 12 (2007) 138-147
19. proiect bilateral Romania-China, "Designing of biodegradable Casein-based Coreshell/Hollow structural nano SiO₂ composite and its application for drug delivery system", partener INCD ECOIND, responsabil de proiect partener drd.M.C.Simion, 2012-2013
20. D.S. Vărășteanu, "Surfactanți pe bază de proteine -Obținere și utilizări", Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" din București, 2014
21. M.C.Simion, "Noi structuri autoorganizate implicate in procese de separare/concentrare", Teză de doctorat, indrumator prof.A.Meghea, Universitatea "Politehnica" din București, 2013-prezent

REVENDICĂRI

1.Procedeu de obținere a unor noi nanocompozite hibride: surfactant/celuloza/silice/etanol/apa cu aplicații în industria de pielarie, la modificarea caracterului hidrofob/hidrofil al pielii, **caracterizat prin aceea ca**, este datorat de interacția dintre un polimer (celuloza)-surfactant si constă în **etapa I** la introducerea surfactantului (**clasic**- lauroil-glicilglicină sau **Bola 1**- bis[2-butyl(bis-tioacetat de sodiu) dicarboxilat de sodiu]1,10 decandiil ester, respectiv **Bola 2**-dodecandioil- diglicină) în raport 1g/100 ml apă, adaugarea celulozei în concentrație 0.1% într-un amestec apă/etanol (în raport 1:1) și încălzirea amestecului la 60°C, apoi agitare timp de 30 minute iar în **etapa II** introducerea silicei în raport 0.3g/100ml apă, încălzirea la 60°C timp de 30 minute, la pH=4,5.

2.Nanocompozit hibrid format din: Bola 2/celuloza/silice într-un raport 1:1 pentru amestecul etanol/apă și pH=4,5, **caracterizat prin aceea ca**, este obținut prin procedeul descris în revendicarea 1, și prezintă caracteristici micro și nanostructurale de tip „floare”.

3.Procedeu de prelucrare a pieilor cu compozit hibrid “flower like”, **caracterizat prin aceea ca** pentru finisarea pielii se aplică 2 straturi succesive cu uscare intermediară de compozit de acoperire de bază format din 26% polimer acrilic compact, 12% pasta de pigment, 2-12% compozit hibrid “flower like” și 50-60% apă, se calca la 50°C și 100 atm, se repetă acoperirea de bază în funcție de gradul de acoperire al suprafeței de piele, apoi se pulverizează 2 straturi succesive cu uscare intermediară de lac de fixare pe bază de nitroceluloză, cu o compoziție de 5-20% compozit hibrid “flower like”, 80 % lac nitrocelulozic și 0-15% apă, urmat de o calcare finală la 50°C și 100 atm.

4.Piei prelucrate cu compozit hibrid “flower like”, conform revendicării 2, **caracterizate prin aceea ca** prezintă rezistență la abraziune mai mare comparativ cu pieile martor, datorită structurii micro și nanostructurate.

ANEXA

Fig.1- Micrografiile SEM obtinute prin evaporarea probelor bolaamfifilei esterice în apa pentru: a) 0.625 g/l ; b) 0.009 g/l

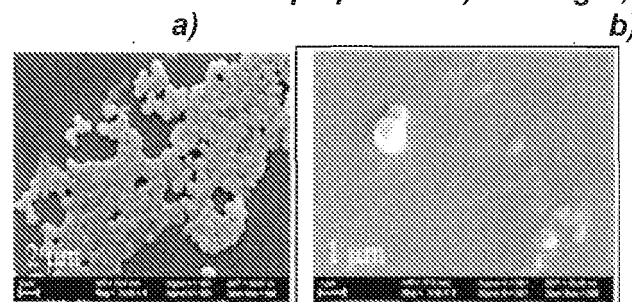


Fig.2- Micrografia SEM ale celulozei (MCC)

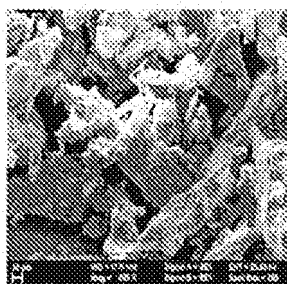


Fig.3- Micrografiile SEM și spectrele FTIR-ATR pentru a) celuloza (MCC), b) surfactantul classic și c) pentru bolaforma dodecandioil- diglicină

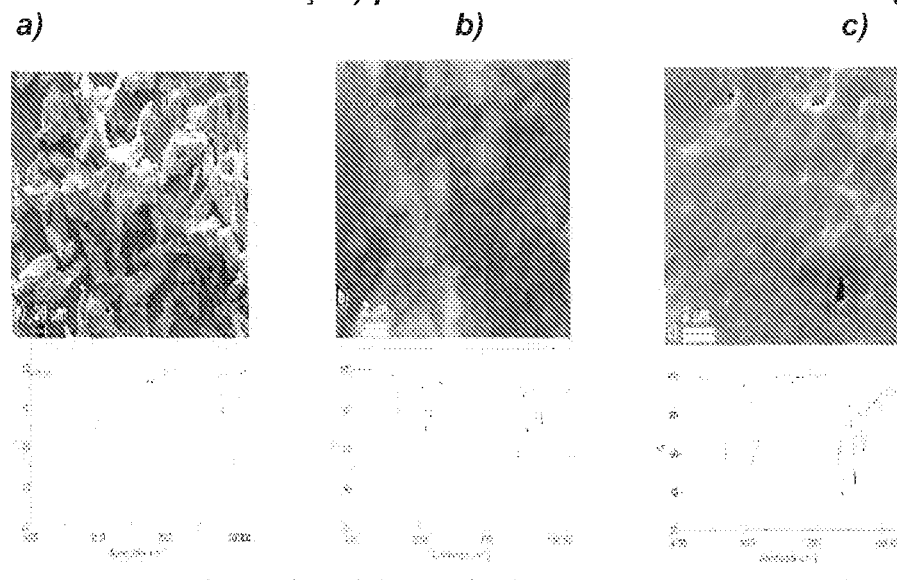
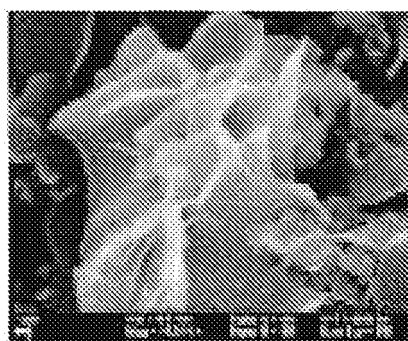


Fig4-Studiul prin difuzie dinamică a luminii pentru cei trei surfactanți

tensida lauroil-glicilglicină				bolaforma dodecanoil glicină				bolaforma esterică			
Proba	Conc [g L]	Dimensiune [nm] (diametru mediu)		Proba	Conc [g L]	Dimensiune [nm] (diametru mediu)		Proba	Conc [g L]	Dimensiune [nm] (diametru mediu)	
		Peak 1	Peak 2			Peak 1	Peak 2			Peak 1	Peak 2
sol 18	0.0000003367	123.2		sol 18	0.0000003367	877.4		sol 18	0.0000003367	668.8	99.96
sol 17	0.0000180733	172.1		sol 17	0.0000180733	1028	5009	sol 17	0.0000180733	443	
sol 15	0.0000762939	110.2		sol 15	0.0000762939	356.5		sol 15	0.0000762939	432	
sol 12	0.0008103316	0.67		sol 12	0.0008103316	1079	5419	sol 12	0.0008103316	482	
sol 11	0.0012207031	0.70		sol 11	0.0012207031	904.9		sol 11	0.0012207031	283	
sol 10	0.0024414063	358.8	104.7	sol 10	0.0024414063	305.4		sol 10	0.0024414063	246	
sol 9	0.0048828125	290.4		sol 9	0.0048828125	1684		sol 9	0.0048828125	434.6	589.4
sol 7	0.0195312500	0.70		sol 7	0.0195312500	68.06		sol 7	0.0195312500	346.9	
sol 6	0.0390625000	0.67		sol 6	0.0390625000	218		sol 6	0.0390625000	367	
sol 5	0.0781250000	69.74		sol 5	0.0781250000	338.1		sol 5	0.0781250000	492	
sol 4	0.1562500000	0.70		sol 4	0.1562500000	365.9		sol 4	0.1562500000	707.4	
sol 3	0.3125000000	673.8		sol 3	0.3125000000	110		sol 3	0.3125000000	303.3	
sol 2	0.6250000000	569.8	4918	sol 2	0.6250000000	579.7		sol 2	0.6250000000	346.2	



a)



b)

Fig.5- Compozit hibrid "flower like" a); Micrografia SEM pentru compozitul celuloză microcristalină/Bola2/silice/etanol/apă, "flower like" b)

Fig.6- Rezistenta la abraziune a probei D3, prelucata cf. Ex. 4, cu rezistenta mai buna fata de martor (suprafata crapata) si piei prelucrate cu emulsia hibrid "flower like"

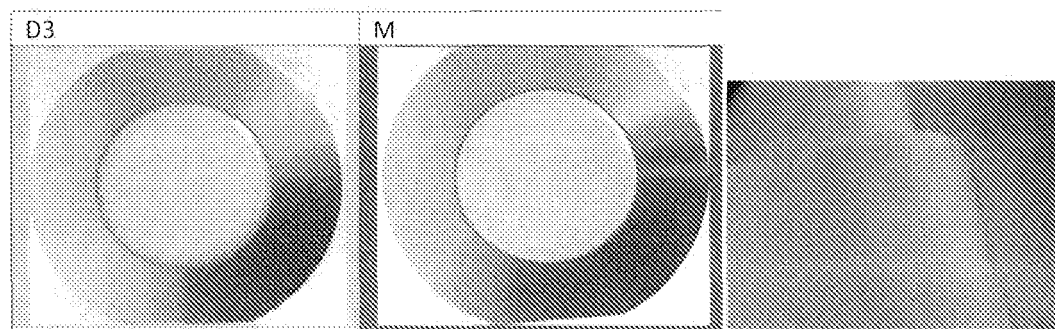


Fig.7- Rezultate experimentale obținute prin DLS la soluțiile de nanocompozite

tensida lauroil-glicilglicină / celuloza

bolafornia dodecanolii glicină / celuloza

Proba	Dimensiune [nm] (diametru mediu)	
	Peak 1	Peak 2
Proba 1 ^o -CC	73.3	-
Proba 2 ^o -CC	465.6	-
Proba 3 ^o -CC	143.1	-
Proba 5 ^o -CC	270.2	-
Proba 7 ^o -CC	49.7	-
Proba 9 ^o -CC	96.8	22
Proba 10-CC	307.2	60

Proba	Dimensiune [nm] (diametru mediu)	
	Peak 1	Peak 2
Proba 1 ^o -CC	40	54
Proba 2 ^o -CC	214.8	5493
Proba 3 ^o -CC	136.5	1174
Proba 4 ^o -CC	378.1	1095
Proba 5 ^o -CC	60	20
Proba 6 ^o -CC	33	-
Proba 7 ^o -CC	30	11
Proba 8 ^o -CC	23	10
Proba 9 ^o -CC	16	40
Proba 10 ^o -CC	469.1	6000