



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00738**

(22) Data de depozit: **13/11/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2020 BOPI nr. **4/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTIILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA
HULUBEI", STR.REACTORULUI NR.30,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **BAIBARAC MIHAELA,
ALEEA BARAJUL DUNĂRII, NR.1, BL.M35,
SC.5, ET.10, AP.217, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MATEESCU ALICE-ORTANSA,
BD.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,
AP.28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MATEESCU GHEORGHE,
STR.NUȚȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEE DE ÎMBUNĂȚĂȚIRE A ADERENȚEI
STRATURILOR SUBȚIRI, DEPUSE PE MATERIALE TEXTILE
DIN DISPERSII COLOIDALE DE NANOMATERIALE
SEMICONDUCTOARE, METALICE SAU NEMETALICE,
PENTRU FUNCȚIONALIZAREA ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la patru procedee de îmbunătățire a aderenței straturilor subțiri depuse pe suprafața materialelor textile naturale sau sintetice, din dispersii coloidale, sau amestecuri uscate de nanomateriale cu însușiri semiconductoare, metalice sau nemetalice, respectiv, de reducere prin spălare a pierderilor de materiale depuse pentru funcționalizarea materialelor textile. Procedeele de îmbunătățire a aderenței nanopulberilor la un material textil conform invenției sunt următoarele:

a. depunerea straturilor subțiri din dispersii coloidale de nanopulberi, pentru funcționalizare, se face prin spreiere electrostatică, concomitent cu tratarea cu radiații UV a suportului textil;

b. depunerea straturilor subțiri din dispersii coloidale

de nanopulberi, pentru funcționalizare, se face prin tratament cu jet de plasmă rece și complexă, în atmosferă deschisă;

c. după depunerea pe suport textil, prin metode clasice, a nanopulberilor din dispersii coloidale, pentru funcționalizarea acestuia, se aplică un tratament cu jet de plasmă rece în atmosferă deschisă, cu durata cuprinsă în intervalul 1...5 min;

d. după depunerea pe suport textil, prin metode clasice, a nanopulberilor din dispersii coloidale, pentru funcționalizarea acestuia, se realizează un tratament cu radiații de tip UV - A/B în atmosferă deschisă, timp de 15...30 min.

Revendicări: 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).



DESCRIEREA INVENTIEI

Procedee de imbunatatire a aderenței straturilor subtiri, depuse pe materiale textile din dispersii coloidale de nanomateriale semiconductoare, metalice sau nemetalice, pentru functionalizarea acestora

Inventia se refera la 4 procedee de imbunatatire a aderenței straturilor subtiri depuse pe suprafata materialelor textile naturale sau sintetice, din dispersii coloidale, sau amestecuri uscate de nanomateriale cu insusiri **semiconductoare** (cu proprietati fotocatalitice precum TiO_2), **metalice** (cu proprietati antimicrobiene, precum Ag , Cu) sau **nemetalice** (precum N , C , etc., cu rol de dopanti pentru materialele semiconductoare in vederea imbunatatirii activitatii fotocatalitice a acestora in domeniul radiatiei vizibile), respectiv de reducere prin spalare a pierderilor de materiale depuse pentru functionalizarea materialelor textile. Utilizarea inventiei asigura materialelor textile proprietati imbunatatite, precum: **autocuratarea** (indepartare a petelor de pe suprafata acestora cu materiale organice, precum vin, cafea, ceai, sucuri, etc.), **autoigienizarea** (distrugerea microbilor/ virusilor/ fungiilor, de la suprafata acestora), **purificarea aerului** (distrugerea compusilor volatili organici/ VOCs in spatiul de lucru), **hidrofilia** (acoperirea cu TiO_2 si/sau tratarea cu plasma a textilelor, pentru cresterea umectabilitatii cu lichide a acestora), **hidrofobia** (acoperirea cu silani, compusi organici florurati, etc. a materialelor textile ce nu permit umectarea acestora cu lichide), **intarzirea propagarii focului** (in spatii de lucru/ locuit prin ignifugare clasica a materialelor textile, urmata de acoperiri metalice/ nemetalice/ semiconductoare cu rol de crestere a protectiei la foc a materialului textil ignifugat), **ecranarea campurilor electromagnetice** (fara radiatii electromagnetice in anumite spatii de lucru/ locuit).

Este cunoscut faptul ca proprietatile materialelor textile, de autocuratare, autoigienizare si purificare a aerului sunt asigurate de procesele de fotocataliza heterogena, ce au loc sub actiunea radiatiei din domeniul UV in materialele semiconductoare (TiO_2 , ZnO) cu extindere si in domeniul vizibil atunci cand aceste materiale semiconductoare sunt dopate cu metale (Ag , Cu , Au , Pt , Nb , Fe , Al , etc.), nemetale (C , N) depuse pe suprafata acestora si/sau de actiunea chimica directa a unor metale cu proprietati antimicrobiene dovedite (Ag , Cu , Au , Pt , etc.), ce asigura descompunerea poluantilor organici si microbieni adsorbiti la suprafata materialelor textile si indepartarea prin spalare a reziduurilor ramase. De asemenea, este cunoscut faptul ca proprietatea de intarziere a propagarii focului de catre produsele textile este asigurata de acoperirea acestora cu compusi anorganici nemetalici ai fosforului (P), azotului (N), sulfurii (S), halogenilor (Br , Cl , F), siliciului (Si), borului (B) sau compusi anorganici metalici (compusi ai: Ti , Zr , Al , Zn , etc), care au o flamabilitate redusa (nu intretin arderea), adica au o valoare crescuta a indicelui limita de oxigen ($LOI\% >25\%$), iar proprietatea de ecranare a radiatiilor electromagnetice (ce vor creste simtitor prin introducerea si generalizarea tehnologia 5G) este asigurata in mod eficient de efectul de ecran electromagnetic sau de cutia Faraday realizat de materialele textile acoperite cu materiale metalice.

Sunt cunoscute o multitudine de metode de depunere a straturilor subtiri din dispersii coloidale de nanoparticule cu proprietati fotocatalitice sub actiunea radiatiei solare din domeniul UV (TiO_2), sau din domeniul UV si vizibil ($TiO_2:Ag$; $TiO_2:N$; $TiO_2:Cu$; $TiO_2:C$; etc.), pe suprafata materialelor textile pentru a le crea si asigura proprietati noi sau

imbunatatite de **autocuratare** (*indepartarea graduala in timp a petelor de pe suprafata materialelor textile produse de materiale organice prin procese de fotocataliza, sub actiunea radiatiei solare din domeniul UV si vizibil*), **autoigienizare** (*distrugerea microbilor/ bacteriilor/ virusilor/ fungiilor, etc, depuse pe suprafata materialului textil, prin descompunerea/ degradarea acestora ca urmare a proceselor de fotocataliza sau a actiunii chimice directe a unor metale*), **purificare a aerului** (*prin descompunerea compusilor organici volatili /VOCs, ca de exemplu a gazelor de tip NO_x si SO_x produse de autovehicole*), ce utilizeaza procedee clasice si larg folosite in acoperirea textilelor, precum **pulverizarea standard, imersarea, fulardarea, centrifugarea**, sau procedee vechi dar cu utilizare recenta in acest domeniu precum **pulverizarea electrostatica**. Aceste metode de depunere se folosesc si pentru potentarea si a celorlalte proprietati (*mentionate anterior*) la materialele textile, dar prin utilizarea altor tipuri de nanopulberi pentru depunere: compusi ai siliciului (*silani*) - pentru obtinerea de proprietati hidrofobe; metale - pentru ecranare electromagnetica; metale/ compusi metalici cu temperatura ridicata de topire si conductie termica ridicata - pentru potentarea proprietatilor de intarziere a propagarii focului.

Dezavantajul acestor metode de depunere consta in faptul ca prin spalari repetate a materialului textil sau prin frecare se pierde o mare parte din materialul depus din cauza aderenței reduse la substrat si prin urmare dispare si efectul dorit.

Procedeele clasice de imbunatatire a aderenței nanopulberilor (*ce asigura proprietatile dorite*) la substratul textil, prin adaugarea unui liant (*binder*), cu aderența foarte buna la materialul textil, asa cum este descrs in brevetele: US 2010/0190633 A1 (Photocatalytic coating); US 2006/0177671 A1 (Photocatalytic material) duce la diminuarea sensibila a efectului urmarit la materialul textil (*de autocuratare/ igienizare, hidrofilie, hidrofobie, etc*).

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este imbunatatirea aderenței nanopulberilor depuse la suprafata materialelor textile, (*ce are influenta directa asupra reducerii prin spalare/ frecare a pierderilor de material depus pe suporturile textile*), prin crearea conditiilor de productie a unor legaturi chimice puternice si stabile (*de tip covalent*), intre entitati (*participante in procesul de acoperire*) cu o reactivitate chimica crescuta, ca urmare a incarcarii acestora cu sarcini electrice contrare si anume intre atomii nanopulberilor, partial ionizati prin diverse procedee (*in timpul depunerii sau prin diverse tratamente dupa depunerea acestora pe substratul textil*) si radicalii liberi produsii in substratul textil (*in timpul depunerii sau dupa depunerea acestora pe substratul textil*). Incarcarea cu sarcini electrice a entitatilor participante in procesul de acoperire este asigurata de 2 procedee de depunere a straturilor subtiri: a) din dispersii coloidale de nanopulberi de materiale prin spreiere electrostatica, b) din amestecuri uscate de nanopulberi prin depunere in jet de plasma rece la presiune atmosferica si de 2 procedee de tratare a materialelor textile cu: a) plasma rece, b) radiatii UV. Prin aplicarea inventiei se elimina astfel necesitatea utilizarii de lianti (*ce reduc eficienta fotocatalitica sau antimicrobiana a nanopulberilor*) pentru imbunatatirea aderenței la materialul textil a nanopulberilor depuse prin procedeele cunoscute.

Conform inventiei, **imbunatatirea aderenței de suprafata suporturilor textile a materialelor semiconductoare**, cu dimensiuni nanometrice si proprietati fotocatalitice (*a nanopulberilor de TiO₂; ZnO, CeO₂, etc.*) sau a materialelor metalice active chimic (*Ag, Au, Cu, Pt, etc.*) cu proprietati antimicrobiene dovedite si cu rol de material dopant pentru materialele fotocatalitice in vederea imbunatatirii eficientei fotoatalitice (*prin cresterea*

absortiei de radiatie vizibila), precum si a materialelor metalice (*Ti, Cu, Ag, etc*), nemetalice (*C, N*), compusi anorganici (*TiO₂; SiO₂, etc.*) cu rol de functionalizare a materialelor textile in anumite scopuri (*intarzierea propagarii focului, ecranarea radiatiei electromagnetice, hidrofilie, hirofobie, autocuratare*) se realizeaza prin stimularea crearii de legaturi chimice stabile si puternice (de tip covalent) intre materialele de depunere (nanopulberile din dispersiile coloidale), ce pot fi incarcate electrostatic (in procesul de depunere sau dupa), si radicalii liberi (de viata lunga sau scurta) creati la suprafata materialului textil, prin tratament cu plasma sau cu radiatii UV, folosind unul din cele 4 procedee, descrise mai jos:

- 1) **Depunerea straturilor subtiri de functionalizare a materialelor textile din dispersii coloidale de nanopulberi**, prin spreiere electrostatica (ce asigura incarcarea electrostatica cu sarcina electrica negativa a micro-picaturilor ce includ materialul de depunere sub forma de nanopulbere), concomitent cu tratarea cu radiatii UV (produse de surse specializate de radiatii UV precum lampile de UV, simulatoare solare) a suprafetei materialului textil, pentru crearea de radicali liberi (cu sarcini preponderant pozitive dar si negative) si incalzirea in limitele admise de suportul textil (maxim 90-100 °C) pentru stimularea difuziei si crearii de legaturi chimice intre particulele de depunere (nanopulberi) si radicalii liberi creati in materialul textil.
- 2) **Depunerea straturilor subtiri de functionalizare a materialelor textile din amestec de nanopulberi uscate introduse in jetul de plasma rece cu descarcare in atmosfera deschisa** pentru tratamentul cu plasma rece a materialului textil, adica cu un jet de plasma rece si complexa (cu nanopulberi antrenate si ionizate de jetul de plasma rece) in atmosfera. deschisa, ce asigura crearea de radicali liberi in materialul suport/ substrat dar si ionizarea nanopulberilor.
- 3) **Tratarea cu plasma rece in atmosfera deschisa**, cu diverse gaze (sau amestecuri de gaze) de lucru (*aer, Ar, N₂, O₂, He, etc*) a materialelor textile, acoperite deja cu nanopulberi prin procedee clasice (*imersare/ spreiere/ fulardare, etc. in/cu dispersii coloidale de nanopulberi*), timp de 1-5 minute pentru a se stimula crearea de legaturi chimice stabile si puternice intre nanopulberi si radicalii chimici produsi de plasma in materialul textil.
- 4) **Tratarea cu radiatii UV, concomitant cu incalzirea pana la 120 °C, a meterielelor textile, acoperite deja cu nanopulberi prin procedee clasice** (*imersare/ spreiere/ fulardare, etc. in/cu dispersii coloidale de nanopulberi*), timp de 15-30 minute pentru a se stimula crearea de legaturi chimice stabile si puternice intre atomii din cristalele de nanopulberi si radicalii chimici produsi de radiatia UV in materialul textil.

Se prezinta in continuare cate un exemplu de aparatura ce poate fi utilizata pentru realizarea inventiei prin fiecare prcedeu.

Pentru depunerea pe suportul textil a nanopulberilor din dispersii colodale de TiO₂:N+Ag (ce asigura materialelor textile proprietati de hidrofilizare, autocuratare, autoigienizare si purificare a aerului) prin primul procedeu se poate utiliza echipamentul de spreiere electrostatica tip TC-320 (*Microbecide® Electrostatic Sprayer System, type TC-320*), ce asigura imprastierea, prin miscari in zig-zag, de la o distanta de 0,9 m - 1,2 m fata de substrat, a materialului de depunere sub forma de micropicaturi din nanopuberi si apa, cu diametrul de maxim 40 µm si incarcate cu sarcini negative prin inductie electrica, folosind un pistol special. Fata materialului textil, ce urmeaza a fi acoperita cu nanopulberi prin spreiere electrostatica, este baleiata timp de 1-60 secunde, cu un fascicul de radiatii UV-A/B (320 nm

$< \lambda < 400 \text{ nm}$ - pentru UV-A si $290 \text{ nm} < \lambda < 320 \text{ nm}$ – pentru UV-B), produs de o lampa UV sau un simulator solar, simultan sau usor inaintea fascicului de micropicaturi (*podus prin spreiere electrostatica*), pentru producerea de radicali liberi (*incarcati cu sarcini pozitive*) la suprafata acesteia. Pentru a se asigura lucrul in flux continuu este recomandata mentinerea fixa a pistolului de spreiere electrostatica (*TC-320*) si a lampii UV-A/B (*de exemplu lampa jetCURE LED de la Honle UV technology*) si miscarea materialului textil prin fata acestor echipamente (*dispuse astfel ca mai intai sa se produca iradierea cu UV a materialului textil si apoi depunerea de nanopulberi pe suprafata acestuia*) cu o viteza de 0,5-10 cm/s, a carei valoare optima se determina experimental.

Pentru depunerea straturilor subtiri de functionalizare a materialelor textile prin procedeul nr. 2 se poate utiliza un echipament industrial de tratare cu jet de plasma rece la presiunea atmosferica, cu fascicului de tip: disc circular (*Plasma beam - de la Diener Elektronik GmbH*), disc inelar (*Openair systems- de la Plasmatreat GmbH*), rectangular (*GRINP SRL*), la care trebuie adaugat un sistem de introducere in jetul de plasma (*inainte de destinderea acestuia in atmosfera*) a nanopulberilor uscate.

Pentru depunerea straturilor subtiri de functionalizare a materialelor textile prin procedeul nr.3 se poate utiliza orice metoda clasica de depunere a dispersiilor coloidale de nanopulberi (*imersare/ spreiere/ fulardare, etc.*), urmata de tratarea timp de 1-5 minute cu jet de plasma rece la presiunea atmosferica, cu fascicului de tip disc circular, disc inelar, liniar sau rectangular, cu diverse gaze (*sau amestecuri de gaze*) de lucru nepolimerizabile (*aer, Ar, N₂, O₂, He, etc.*).

Pentru depunerea straturilor subtiri de functionalizare a materialelor textile prin procedeul nr.4 se poate utiliza orice metoda clasica de depunere a dispersiilor coloidale de nanopulberi (*imersare/ spreiere/ fulardare, etc.*), urmata de tratarea timp de 15-30 minute a materialului textil acoperit anterior, cu o lampa cu radiatii UV-A/B (*lampa jetCURE LED de la Honle UV technology*).

Procedee de imbunatatire a aderenței straturilor subtiri, depuse pe materiale textile din dispersii coloidale de nanomateriale semiconductoare, metalice sau nemetalice, pentru functionalizarea acestora

REVENDICARI

1. Procedeu de imbunatatire a aderenței nanopulberilor la un material textil pentru functionalizarea acestuia, caracterizat prin aceea ca depunerea straturilor subtiri din dispersii coloidale de nanopulberi pentru functionalizare se face prin spreiere electrostatica, concomitent cu tratarea cu radiatii UV a suportului textil.
2. Procedeu de imbunatatire a aderenței nanopulberilor la un material textil pentru functionalizarea acestuia, caracterizat prin aceea ca depunerea straturilor subtiri din dispersii coloidale de nanopulberi pentru functionalizare se face prin tratament cu jet de plasma rece si complexa in atmosfera deschisa.
3. Procedeu de imbunatatire a aderenței nanopulberilor la un material textil pentru functionalizarea acestuia, caracterizat prin aceea ca dupa depunerea pe suportul textil, prin metode clasice, a nanopulberilor din dispersii coloidale, pentru functionalizarea acestuia, se realizeaza un tratament cu jet de plasma rece in atmosfera deschisa cu durata de 1-5 minute.
4. Procedeu de imbunatatire a aderenței nanopulberilor la un material textil pentru functionalizarea acestuia, caracterizat prin aceea ca dupa depunerea pe suportul textil, prin metode clasice, a nanopulberilor din dispersii coloidale, pentru functionalizarea acestuia se realizeaza un tratament cu radiatii de tip UV-A/B in atmosfera deschisa, timp de 15-30 minute