



(11) **RO 127204 B1**

(51) **Int.Cl.**

D02G 3/04 (2006.01),
D06M 10/10 (2006.01),
D06M 13/00 (2006.01),
D06M 14/04 (2006.01),
D04H 1/425 (2012.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00898**

(22) Data de depozit: **27.09.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.01.2013** BOPI nr. 1/2013

(41) Data publicării cererii:
30.03.2012 BOPI nr. 3/2012

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **SDROBIȘ ANAMARIA, ȘOS. PĂCURARI
NR.34, IAȘI, IS, RO;**
• **IOANID EMIL GHIOCEL, STR.SĂRĂRIEI
NR.43, IAȘI, IS, RO;**

• **VASILE CORNELIA, STR.PANTELIMON
NR.29, BL.308, SC.A, ET.3, AP.12, IAȘI, IS,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**FR 2628764 A1; FR 1599732; AUDREY
TOURRETTE, "THERMAL AND PH-
RESPONSIVE MICROGEL
INCORPORATION TO PREVIOUSLY
ACTIVATED COTTON", PP. 78-81,
PP. 86-90, CIRIMAT, UPS-INPT- CNRS,
FACULTE DE PHARMACIE, UPS,
TOULOUSE, FR, 2009**

(54) **FIBRE TEXTILE RECEPTIVE LA MODIFICĂRI DE
TEMPERATURĂ ȘI pH**



RO 127204 B1

1 Inventția se referă la fibre textile receptive la modificări de temperatură și pH, pe bază
de celuloză/chitină, utilizate în industria textilă, pentru prelucrări ulterioare.

3 Fibrele textile și-au demonstrat utilitatea în multe domenii, dar totuși, multe dintre
acestea nu prezintă caracteristici corespunzătoare pentru anumite aplicații, fără tratamente
5 ulterioare. Utilizarea plasmă pentru modificarea la suprafață a materialelor textile a atras un
interes deosebit în ultima perioadă. Cu ajutorul plasmă, este posibilă funcționalizarea
7 suprafețelor materialelor textile, care are ca rezultat implantarea de grupări active la
suprafața fibrei, fără utilizarea de solvenți sau chimicale. În contrast cu metodele chimice,
9 tratamentul în plasmă poate fi considerat un proces prietenos mediului, care garantează o
calitate superioară a materialului, cu cost și pierderi tehnologice minime.

11 În cazul fibrelor celulozice, interacțiunea cu plasma induce formarea de radicali sau
grupări active la suprafața fibrei. Grupările active nou formate inițiază reacții chimice cu
13 substanțe ce sunt aduse în contact cu fibra, arătate de R. Li, L. Ye, Y. W. Mai, în "Application
of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent
15 developments", *Composites*, Part A, 28A, pp. 73-86, 1997.

Obținerea fibrelor tratate cu N-izopropilacrilamidă este descrisă de J. Xie, Y-L. Hsieh,
17 "Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)hydrogels bonded on cellulose supports", în
Journal off Applied Polymer Science, p. 89, 4, 999-1006, 2003, unde s-au realizat o inițiere
19 în două etape și un proces de polimerizare, pentru prepararea a două serii de compozite
hidrogel-celuloză, cu morfologii și comportamente la umflare diferite. Reacția de modificare
21 a fibrelor de celuloză a fost inițiată cu nitrat amoniacal de ceriu (IV) timp de 15 min și apoi
polimerizare în soluție apoasă de N-izopropilacrilamidă (NIPAAm) și N,N'-metilen
23 bisacrilamidă (BisA) ca agent de reticulare. Cele două tipuri de compozite hidrogel-celuloză
formate au fost celuloză acoperită cu hidrogel (I) și celuloză consolidată cu hidrogel (II).
25 Seria I de compozite a fost sintetizată cu soluția NIPAAm/BisA sub nivelul de saturație lichid
al celulozei, ceea ce a condus la structuri ce depind de gradul de umflare al hidrogelului
27 grefat. Seria II de compozite a fost polimerizată în prezența unei soluții în exces de
NIPAAm/BisA, pentru a produce celuloză complet încapsulată în hidrogel.

29 Dezavantajul principal constă în faptul că evaporarea agentului de cuplare conduce
la polimerizare radicalică liberă prin iradiere termică.

31 Tourrette și alții, în lucrarea "Microgel based surface modifying system for stimuli-
responsive functional finishing of cotton", *Carbohydrates*, 82, 4, pp. 1306-1314, mai 2010,
33 au prezentat o metodă pentru finisarea materialelor textile, bazată pe încorporarea unui strat
subțire, printr-un sistem de modificare la suprafață, sub formă de microgeluri sau hidrogeluri
35 receptive la stimuli. Deoarece copolimerizarea poli(N-izopropilacrilamidei) cu un polimer
ionizabil, cum ar fi chitosanul, are ca rezultat un microgel receptiv atât la temperatură, cât
37 și la pH, a fost sintetizat hidrogelul poli(N-izopropilacrilamidă) - chitosan (PNCS), folosind o
metodă pe bază de emulsie fără surfactanți. Încorporarea microparticulelor PNCS în
39 materialele textile a fost realizată printr-o procedură simplă, prin tratament uscat dintr-o
disperție apoasă de microparticule ce conține acid 1,2,3,4-butantetracarboxilic (BTCA) ca
41 agent de reticulare.

Dezavantajul major este acela că acoperirea de obicei nu este bine legată de fibră
43 și poate fi parțial pierdută în timpul depozitării sau în alte operațiuni ulterioare.

Obținerea fibrelor textile receptive la temperatură și pH este descrisă de A. Tourrette
45 și alții, în lucrarea "Incorporation of poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan microgel onto
plasma functionalized cotton fibre surface", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*
47 *Aspects*, 352, pp. 126-135, 2009, unde întâi sunt preparate microparticule de poli(N-
izopropilacrilamidă)/chitosan printr-o metodă de copolimerizare. Fibra a fost activată în

RO 127204 B1

plasmă de argon sau azot, la presiune atmosferică, după care a fost scoasă și introdusă în suspensia apoasă a hidrogelului poli(N-izopropilacrilamidă)/chitosan, și lăsată sub agitare continuă timp de 2 h, la temperatura camerei. Probele au fost apoi spălate cu apă deionizată de trei ori, timp de 5 min și uscate în aer la temperatura camerei.

Dezavantajele importante includ o tratare neomogenă a suprafeței, fibra poate fi deteriorată în timpul agitării, iar depunerea poate fi doar la suprafața fibrei, nu o legare chimică.

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui produs din fibre naturale receptiv la temperatură și pH, cu tratare omogenă a suprafeței.

Fibrele textile mixte, celuloză/chitină, receptiv la modificări de temperatură și pH, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că sunt obținute prin activarea fibrelor de celuloză/chitină în plasmă de înaltă frecvență, timp de 15 min, imersare în soluție de 10% monomer N-izopropilacrilamid sau în soluție 10% polimer poli(N-izopropilacrilamid), care a fost activată timp de 30...45 min cu N-hidroxisuccinimidă, NHS, și 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă, EDC, aflate în raport molar de 1:7, extrase cu metanol timp de 25 h și uscate, fibrele rezultate având culoare gălbuie, aspect lucios, un diametru mediu de 0,015...0,016 mm, o lungime medie a fibrei de 5 cm și prezintă un caracter receptiv la temperatură, evidențiat printr-o variație maximă bruscă a gradului de umflare la temperatura de 31,9...33°C, și un caracter receptiv la pH, evidențiat printr-un grad de umflare maxim de 46,0574% la pH = 1,2 și minim de 16,7955 la pH = 7,4.

Fibrele obținute conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- necesită un număr redus de faze de realizare, fără manipulări suplimentare;
- nu se modifică proprietățile de volum ale fibrei;
- rezultă fibre receptiv atât la modificări de temperatură, cât și la cele de pH.

Se prezintă, în continuare, două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Proba de fibră mixtă celuloză/chitină este activată în plasmă de înaltă frecvență, timp de aproximativ 15 min, după care fibra mixtă celuloză/chitină este imersată în vasul cu soluția de monomer de N-izopropilacrilamidă, de concentrație 10%, ce a fost activată în prealabil cu ajutorul unui amestec de doi activatori chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă), aflați în raport molar 1:7. După o durată de tratare de aproximativ 30 min, proba a fost scoasă și uscată, după care a fost supusă extracției într-un extractor Soxhlet, cu metanol, timp de 25 h, pentru a înlătura urmele de monomer nereacționat.

S-au determinat următoarele proprietăți ale probei grefate cu N-izopropilacrilamidă în comparație cu proba negrefată: grefare de monomer, receptivitate la temperatură. Fibrele obținute sunt de culoare gălbuie, cu aspect lucios, cu un diametru mediu de 0,016 mm și o lungime medie de 5 cm. Așa cum reflectă datele din fig. 1, se poate menționa că efectele induse de tratamentul cu soluție de monomer în plasmă de înaltă frecvență influențează proprietățile probei inițiale.

Este posibil ca în cursul tratamentului o parte din N-izopropilacrilamidă să polimerizeze și să se grefeze ca lanțuri scurte, imprimând caracterul receptiv la temperatură, care este evidențiat printr-o variație bruscă a gradului de umflare la temperatura de 31,9°C. Acest fenomen este reversibil.

În cazul probei grefate cu N-izopropilacrilamidă, umflate în apă bidistilată cu creșterea temperaturii, se observă că are loc o creștere a gradului de umflare cu creșterea temperaturii, gradul maxim de umflare fiind înregistrat în jurul valorii de 32°C, după care fibra suferă o contracție, gradul de umflare scăzând până în jurul valorii de 37°C, după care atinge o valoare de echilibru.

RO 127204 B1

1 **Exemplul 2.** O probă de fibră mixtă celuloză/chitină este activată în plasmă ca în
exemplul 1. După realizarea fazei de activare de aproximativ 15 min, fibra mixtă
3 celuloză/chitină este imersată în vasul cu soluția de polimer, poli(N-izopropilacrilamidă), de
concentrație 10%, ce a fost de asemenea activată cu ajutorul unui amestec de doi activatori
5 chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă),
raport molar 1:7. După o durată de tratare de aproximativ 45 min, proba a fost scoasă și
7 uscată, după care a fost supusă extracției într-un extractor Soxhlet, cu metanol, timp de 25 h,
pentru a înlătura urmele de monomer nereacționat.

9 Fibrele obținute sunt de culoare gălbuie, cu aspect lucios, cu un diametru mediu de
0,015 mm și o lungime medie de 5 cm. Proprietățile probei grefate cu poli(N-izopropil-
11 acrilamidă) comparativ cu proba martor sunt prezentate în fig. 2 și 3.

13 Comparând comportamentul la modificările de temperatură și cele de pH ale probei
martor cu cele ale probei grefate în plasmă cu poli(N-izopropilacrilamidă), se observă că
acest comportament diferă esențial, după cum se specifică în continuare.

15 În cazul probei grefate cu poli(N-izopropilacrilamidă), umflate în apă bidistilată cu
creșterea temperaturii, se observă că are loc o creștere a gradului de umflare cu creșterea
17 temperaturii, gradul maxim de umflare fiind înregistrat în jurul valorii de 33°C, după care fibra
suferă o contracție, gradul de umflare scăzând până în jurul valorii de 36°C, după care atinge
19 o valoare de echilibru.

21 Prezența chitinei în compoziția fibrei supuse grefării poate imprima caracterul receptiv
la pH. În cazul fibrei grefate cu poli-N-izopropilacrilamidă, umflate în soluții de pH-uri diferite,
se observă că gradul maxim de umflare crește o dată cu creșterea valorii pH-ului soluției, de
23 la 55,27% în cazul fibrei umflate în soluția de pH 1,2 până la 84,64% în cazul fibrei umflate
în soluția de pH 7,4, curba de variație cu pH-ul, fig. 3, prezentând o variație bruscă în
25 domeniul de pH 3...5,5. Fenomenele sunt reversibile.

27 Fig. 1 reprezintă gradul de umflare în funcție de temperatură al probei martor și al
probei grefate cu N-izopropilacrilamidă.

29 Fig. 2 reprezintă gradul de umflare în funcție de temperatură al probei martor și al
probei grefate cu poli(N-izopropilacrilamidă)

31 Fig. 3 reprezintă gradul maxim de umflare al probei tratate cu poli(N-
izopropilacrilamidă) în funcție de pH-ul soluției.

RO 127204 B1

Revendicare

	1
Fibre textile receptive la modificări de temperatură și pH, pe bază de celuloză/chitină, activate în plasmă de înaltă frecvență și tratate cu derivat de acrilamidă, utilizând ca agenți de cuplare derivați de succinimidă și de carbodiimidă în raport molar derivat de succinimidă: derivat de carbodiimidă de 1:7, caracterizate prin aceea că sunt obținute prin activarea fibrelor de celuloză/chitină în plasmă de înaltă frecvență, timp de 15 min, imersare în soluție de 10% monomer N-izopropilacrilamid sau soluție 10% polimer poli(N-izopropilacrilamidă, care a fost activată timp de 30...45 min cu N-hidroxisuccinimidă, NHS, și 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă, EDC, aflate în raport molar de 1:7, extrase cu metanol timp de 25 h și uscate, fibrele rezultate având culoare gălbuie, aspect lucios, un diametru mediu de 0,015...0,016 mm, o lungime medie a fibrei de 5 cm și prezintă un caracter receptiv la temperatură, evidențiat printr-o variație maximă bruscă a gradului de umflare la temperatura de 31,9...33°C, și un caracter receptiv la pH, evidențiat printr-un grad de umflare minim de 55,27% la $pH = 1,2$ și maxim de 84,64 la $pH = 7,4$.	3 5 7 9 11 13 15

(51) Int.Cl.

D02G 3/04 (2006.01),

D06M 10/10 (2006.01),

D06M 13/00 (2006.01),

D06M 14/04 (2006.01),

D04H 1/425 (2012.01)

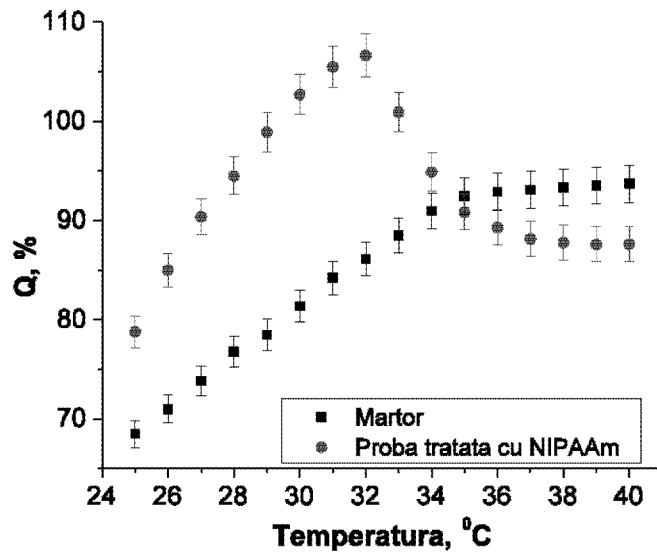


Fig. 1

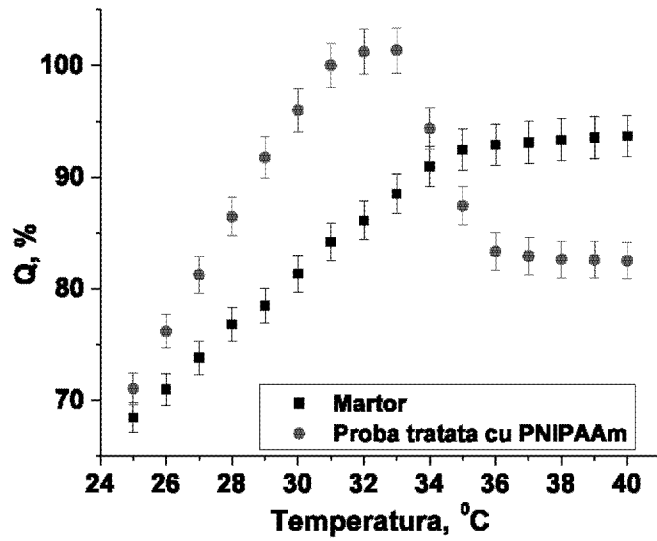


Fig. 2

(51) Int.Cl.

D02G 3/04 (2006.01),
D06M 10/10 (2006.01),
D06M 13/00 (2006.01),
D06M 14/04 (2006.01),
D04H 1/425 (2012.01)

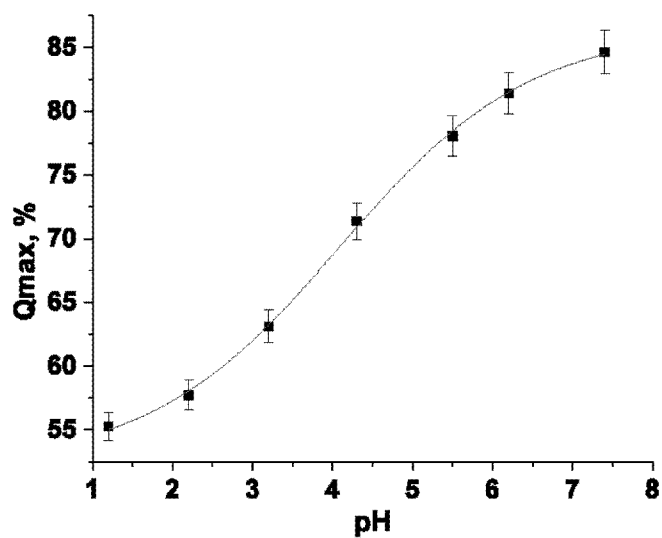


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 25/2013