



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01277**

(22) Data de depozit: **30/11/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2017** BOPI nr. **9/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2013 BOPI nr. **8/2013**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,
BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.67,
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **RACU CRISTINA, STR.A.PANU NR.23,
BLOC MUNTENIA, SC.B, ET.8, AP.23, IAȘI,
IS, RO;**
• **GRIGORIU AURELIA, STR.SF.LAZĂR
NR.11, BL. J 1-2, SC.J 2, ET.3, AP.13, IAȘI,
IS, RO;**

• **COGEANU ANA-MARIA,
STR. MIRCEA CEL BĂTRÂN NR. 4, BL. B2,
SC. A, ET. 9, AP. 49, IAȘI, IS, RO;**
• **DIACONESCU RODICA MARIANA,
STR. SĂRĂRIE NR. 134A, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CRISTINA RACU, RODICA DIACONESCU,
ANA-MARIA GRIGORIU ȘI AURELIA
GRIGORIU, "OPTIMIZATION OF HEMP
YARN GRAFTING DEGREE FOR MEDICAL
TEXTILES DURING SIMULTANEOUS WET
SPINNING-GRAFTING",
[www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9
\(2010\)/p365-368.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9(2010)/p365-368.pdf), 2009**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR FIRE LIBERIENE
TIP IN SAU CÂNEPĂ PRIN FILARE UMEDĂ-GREFARE**



1 Inventția se referă la o metodă de optimizare a procesului simultan de filare umedă-
 2 -grefare a fibrelor de cânepă și de in pentru obținerea de fire destinate realizării de textile cu
 3 proprietăți antimicrobiene, și aparține domeniului textil.

4 Una dintre posibilitățile de modificare chimică a materialelor textile este fixarea per-
 5 manentă a ciclodextrinelor (CD) pe fibre. Deoarece CD nu au toxicitate și protejează mediul
 6 înconjurător, acestea și-au deschis o cale pentru noi aplicații în industria textilă [Gerlóczy
 7 A., Szemán J., Csabai K., Kolbe L., Jicsinszky L., Acer G. D., Ventura P., Redenti E.,
 8 Szejtli J., In: Szejtli J., Sente L. (eds.), "Proceedings of the 8-th Int. Cyclodextrin
 9 Symp.", Budapest, 1996, pp. 515-518, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, (1996);
 10 Buschmann H. J., Knittel D., Schollmeyer E., "Hochveredlung von Baumwolle in
 11 Anwesenheit von Cyclodextrinen zur Einlagerung von Duftstoffen", Meil. Textilber. 72,
 12 198-199 (1991); Buschmann H. J., Knittel D., Schollmeyer E., "Cyclodextrine als
 13 Egalisierungsmittel für Polyester-HT-Färbungen", Textil Praxis Int. 45, 376--78 (1990);
 14 Buschmann H. J., Knittel D., Schollmeyer E., "Möglichkeiten des Einsatzes von
 15 Cyclodextrin-Farbstoffkomplexen in Färbeprozessen", Textilveredlung. 31, 115-117
 16 (1996); Buschmann H. J., Benken R., Knittel D., Schollmeyer E., "Entfernung von
 17 tensidischen Restauflagen von textilen Materialien mit Cyclodextrinen",
 18 Textilveredlung. 30, 732-734(1995); Buschmann H. J., Knittel D., Schollmeyer E., "New
 19 textile applications of cyclodextrins", J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 40, 169-172
 20 (2001); Hebeish A., El Hilw Z.H., "Chemical finishing of cotton using reactive
 21 cyclodextrin", Color. Technol. 117, 104-110 (2001); Reuscher H., Hirsekorn R., "BETA
 22 W7 MCT- new ways in surface modification", J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 25,
 23 191-195 (1996); Nevell T. P., In: Shore, J. (ed.) "Cellulosic Dyeing", pp. 132-136, SDC,
 24 Bradford, UK (1995)]. Prin recunoașterea moleculară și legarea selectivă a coloranților,
 25 parfumurilor și a produselor farmaceutice, CD dau posibilitatea obținerii de materiale cu pro-
 26 prietăți utile, cum ar fi reducerea mirosurilor neplăcute sau eliberarea controlată de medica-
 27 mente [Grechin A. G., Buschmann H. J., Schollmeyer E., "Quantification of
 28 Cyclodextrins Fixed onto Cellulose Fibers", Textile Research Journal, Vol 77(3), 161-
 29 164 (2007)].

30 CD sunt formate în timpul degradării enzimatică a amidonului și sunt oligozaharide
 31 ciclice naturale [Rubio L., Alonso C., Coderch L., Parra J.L., Marti M., Cebrián J.,
 32 Navarro J. A., Lis M., Valdeperas J., "Skin Delivery of Caffeine Contained in
 33 Biofunctional Textiles" Textile Research Journal, Vol 80(12), 1214-1221 (2010)]. O
 34 caracteristică a structurii CD este distribuția specifică a grupelor hidrofile și hidrofobe [Szejtli
 35 J., "Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes", Akademiai Kiado, Budapest
 36 (1982)]. CD au o formă de trunchi de con cu grupe hidroxilice la exterior ce determină o
 37 bună solubilitate în apă [Popa A., Luca C., Mihăilă Gh., "Compuși de incluziune", Ed.
 38 Științifică, București (1992)]. Cavitatarea interioară este hidrofobă, formând în soluție o
 39 matrice hidrofobă într-un mediu hidrofil.

40 β -ciclodextrinele (β -CD) sunt oligozaharide ciclice cu 7 unități α -(1,4)- D(+)-
 41 glucopiranozice [Popa A., Luca C., Mihăilă Gh., "Compuși de incluziune", Ed. Științifică,
 42 București (1992); Luca C., Grigoriu A. - M., "Cyclodextrins inclusion compounds, Rev.
 43 Chim., 57, 248-253 (2006)] și au 21 de grupe hidroxilice care pot suferi diferite modificări
 44 chimice (eterificare, esterificare, sulfonatare, etc.) pentru a influența proprietățile
 45 macrociclului fără a afecta abilitatea de complexare a CD [Khan A. R., Forgo P., Stine K.
 46 J., D'Souza T., "Methods for selective modifications of cyclodextrins", Chem. Rev., 98,
 47 1977-1996 (1998); Engeldinger E., Armspach D., Mart D., "Capped cyclodextrins",

Chem Rev., 103, 4147-4165(2003)]. Fixarea permanentă pe fibrele celulozice este posibilă prin utilizarea de agenți de reticulare sau prin gruparea reactivă monoclorotriazinil [Buschmann H. J., Knittel D., Schollmeyer E., *“Möglichkeiten des Einsatzes von Cyclodextrin-Farbstoffkomplexen in Färbeprozessen”*, *Textilveredlung*, **31, 115-117 (1996)**]. Monoclorotriazinil-β-CD (MCT-β-CD) este un instrument pentru modificarea la scară nanometrică a suprafeței fibrelor, deoarece atomii reactivi de clor ai grupelor triazinil pot reacționa cu reziduurile nucleofilice, cum ar fi grupările hidroxilice. MCT-β-CD se comportă ca un colorant reactiv și poate fi grefat pe suprafața fibrelor celulozice printr-un proces convențional fulardare-uscare-fixare termică (pad-dry-cure) [Denter U., Buschmann H. J., Knittel, D., Schollmeyer, E., *“Verfahrenstechnische Methoden zur permanenten Fixierung von Cyclodextrinderivaten auf textilen Oberflächen”*, *Textilveredlung*, **32, 33-39 (1997)**].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în optimizarea procedeuului cumulat de filare umedă a fibrelor de cânepă și in, și de grefare superficială nanometrică a compusului reactiv MCT-β-CD.

Metoda conform invenției urmărește, pentru prima dată, obținerea firelor de in/cânepă grefate cu derivatul reactiv MCT-β-CD, filate din semitort fierț și albit, fire care au grad de grefare și caracteristici fizico-mecanice îmbunătățite și corespunzătoare destinației finale de textile cu proprietăți antimicrobiene.

Față de procedeul de obținere a unor fire liberiene, de tip in sau cânepă, cu proprietăți antimicrobiene [Racu C., Diaconescu R., Grigoriu A.M., Grigoriu A., *“Optimization of hemp yarn grafting degree for medical textiles during simultaneous wet spinning-grafting, Cellulose Chemistry and Technology”*, **44(9), 365-368 (2010)**], care presupune filarea umedă-grefarea cu o soluție de 30...80 g/l MCT-β-CD și 10...100 g/l Na₂CO₃, cu impregnare de la 5 la 45 s (de preferință 23,7 s), uscarea, fixarea termică în etuvă timp de 5...15 min la temperaturi de 90...150°C, spălări riguroase, uscarea la temperatura camerei și condiționarea într-o incintă de condiționare (temperatura 20...22°C și umiditatea 65%), metoda care face obiectul brevetului presupune realizarea etapelor prealabile suplimentare, cu rol de hidrofilizare a materialului fibros, și anume tratatarea alcalină a semitortului, acidularea, albirea și spălările succesive la temperaturi descrescătoare, după fiecare tratament. Etapa care urmează, de filare umedă simultană cu grefarea, se aplică unui material fibros care, datorită operațiilor de fierbere și albire, are caracteristici fizico-mecanice diferite de cele ale semitortului netratat chimic. Prin urmare, impregnarea cu soluția de MCT-β-CD se va face la concentrații ale soluției și la durate diferite față de cele aplicate în cazul materialului fibros care nu a fost tratat alcalin și albit.

Tratarea chimică a semitortului (fierberea alcalină sau albirea) este utilă pentru îndepărtarea substanțelor însoțitoare ale fibrelor de in sau de cânepă, ajutând la individualizarea fibrelor tehnice, la filarea în condiții bune a semitortului și la obținerea unui fir corespunzător din punct de vedere calitativ [Grigoriu A., Mustață A., Racu C., Grigoriu A. M., Hristian L., *“Flax and hemp - natural alternatives in the field of medical textiles”*, *Bul. Inst. Polit. Iași, t. LVI (LX), f.I., 17-23(2010)*]. Pentru a obține o înmuiere suficientă a substanțelor necelulozice care unesc fibrele elementare ale fibrelor tehnice, este posibil ca la filare să se încălzească soluția până la 60°C, însă, în cazul prelucrării semitortului tratat chimic, soluția poate fi la temperatura camerei, deoarece fibrele de in sau de cânepă sunt curățate.

Varianta de tratare chimică a semitortului este mai indicată decât cea de aplicare a operațiilor de curățare alcalină sau de albire a firului, respectiv, după operația de filare. La avantajele legate de scurtarea fluxului tehnologic, prin eliminarea operațiilor suplimentare de bobinare moale și rebobinare, se adaugă posibilitatea filării semitortului cu apă rece, eliminându-se, în felul acesta, consumul suplimentar de energie necesar încălzirii apei.

RO 128762 B1

1 La scară industrială, invenția are ca aplicație potențială obținerea de textile cu finisare
antimicrobiană (prosoape, cuverturi, lenjerie, îmbrăcăminte). După procesul de modificare
3 a materialelor textile grefate prin includerea de compuși antimicrobieni, creșterea microorga-
nismelor în cavitățile microscopice ale fibrelor este împiedicată.

5 Procedeul conform invenției prezintă avantajul că este relativ ușor de realizat: tratarea
chimică a semitortului, filarea umedă din semitort fiert sau albit - pe o mașină de filat umed
7 simultan cu grefarea - printr-o tehnică de tip fulardare-uscare-fixare termică (pad-dry-cure).

În urma aplicării acestei metode de optimizare a procesului simultan de filare umedă-
9 grefare a fibrelor liberiene prin introducerea etapelor prealabile de tratare alcalină și albire
în vederea hidrofilizării materialului, gradul de grefare crește, în medie, cu 1...2,5%, în cazul
11 firului obținut din semitort tratat alcalin și, în medie, cu 5...7%, în cazul firului obținut din semi-
tort albit, față de gradul de grefare rezultat în cazul firului provenit din semitort crud. De ase-
13 menea, parametrii calitativi ai materialului (proprietățile de confort, tușeul) se îmbunătățesc
în urma hidrofilizării fibrelor componente ale firului.

15 Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

17 S-au realizat, pe mașina de filat umed, fire cu densitatea de lungime medie de 74 tex,
din 100% cânepă, filate din semitort tratat alcalin.

19 Fuiorul de cânepă de sort superior a fost prelucrat pe mașina de pieptănat vertical,
pe mașina de format benzi și pe dubleză, în vederea obținerii de benzi uniforme, din 100%
21 materie primă naturală. A urmat apoi uniformizarea și subțierea benzilor pe laminoare cu
câmp simplu de ace specifice prelucrării fuiorului, formarea semitortului pe flaiorul cu furcă
23 activă, albirea semitortului și filarea în stare udă simultan cu grefarea, prin trecerea
semitortului prin cuva cu soluție de MCT-β-CD.

25 Etapa de tratare alcalină se realizează la cald, cu NaOH și Na₂CO₃ în prezența
Na₂S₂O₅ și a Na₃PO₄, timp de 60 min. Au urmat apoi trei spălări cu apă la temperaturi des-
27 crescătoare, respectiv, 15 min la 80...90°C, 10 min la 60...70°C și 10 min la 30...40°C. Urmă-
toarea etapă a durat 30 min și a presupus o acidulare cu HCl la 50°C. Au urmat apoi două
29 spălări cu apă la temperaturi descrescătoare, respectiv, 15 min la 40...50°C și 10 min la
20...30°C.

31 Etapa următoare presupune filarea umedă a semitortului de cânepă albit, simultan
cu grefarea MCT-β-CD pe fibre. Soluția de grefare a fost introdusă în cuva mașinii, la tempe-
33 ratura camerei, în vederea impregnării semitortului de cânepă pentru 5...45 s. Cuva a permis
modificarea lungimii traseului parcurs de semitort în corelație cu timpul de umezire al
35 acestuia, prin intermediul rolor de ghidare și prin modificarea cantității de soluție introdusă
în cuvă. Concentrațiile soluțiilor au fost de 30...80 g/l MCT-β-CD și 10...100 g/l Na₂CO₃.

37 În etapa finală, firele au fost uscate în etuvă timp de 2...4 h la temperaturi de
50...70°C, apoi fixate termic în etuvă, la temperaturi cuprinse între 90...150°C, timp de
39 5...15 min, în vederea finalizării grefării. Îndepărtarea excesului de reactivi a fost realizată
prin spălări repetate calde și reci, până la atingerea unui pH de 6,5...7. A urmat apoi uscarea
41 la temperatura camerei și condiționarea la temperatura de 20...22°C și umiditatea de 65%.

43 Caracteristicile fizico-mecanice (tenacitatea, alungirea la rupere și coeficienții de
variație) ale firelor filate în diferite condiții (diferite durate de umezire și diferite concentrații
45 ale MCT-β-CD), obținute în urma procedurii conform invenției, au fost măsurate în acord
cu metodologia standardizată, stabilindu-se condițiile optime de filare.

În vederea obținerii unor caracteristici fizico-mecanice optime pentru un fir tratat
47 alcalin din 100% cânepă, a unor coeficienți de variație ai acestor caracteristici cât mai mici
și a unui grad de grefare optim, pentru operațiile de includere care vor urma este necesar

RO 128762 B1

să se stabilească, pentru etapa de filare umedă a semitortului tratat alcalin simultan cu grefarea, o durată de înmuiere de 24...30 s și o concentrație a soluției de 31...32 g/l de MCT-β-CD. Concentrația soluției de MCT-β-CD poate crește până la 80 g/l, dacă se dorește obținerea unui grad de grefare mărit. 1
3

Exemplul 2 5

S-au realizat, pe mașina de filat umed, fire albite din 100% cânepă, cu densitatea de lungime medie de 72 tex. 7

Tratarea alcalină a semitortului a decurs similar ca în cazul exemplului 1.

Următoarea etapă a fost cea de albire propriu-zisă cu H₂O₂, în prezență de Na₂CO₃, NaOH și a Na₂S₂O₃, timp de 90 min. Etapa finală a fost cea de spălare cu apă la temperaturi descrescătoare, respectiv, 15 min la 80...90°C, 10 min la 70...80°C și 10 min la 30...40°C. 9
11

Fazele de filare umedă și de grefare, realizate simultan, se efectuează ca în cazul exemplului 1. 13

În vederea obținerii unor caracteristici fizico mecanice optime pentru un fir tratat alcalin din 100% cânepă, a unor coeficienți de variație ai acestor caracteristici cât mai mici și a unui grad de grefare optim, pentru operațiile de includere care vor urma este necesar să se stabilească, pentru etapa de filare umedă a semitortului albit simultan cu grefarea, o durată de înmuiere de 31...35 s și o concentrație a soluției de 34...47 g/l de MCT-β-CD. Concentrația soluției de MCT-β-CD poate crește până la 65...80 g/l, dacă se dorește obținerea unui grad de grefare mărit. 15
17
19

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unor fire liberiene de tip in sau cânepă, grefate cu derivat de monoclorotriazinil-beta-ciclodextrină, **caracterizat prin aceea că** presupune următoarele etape:

5

7

- tratarea alcalină a semitortului, la cald, cu NaOH și Na₂CO₃, în prezența Na₂S₂O₅ și a Na₃PO₄, timp de 60 min, trei spălări cu apă la temperaturi descrescătoare, respectiv, 15 min la 80...90°C, 10 min la 60...70°C și 10 min la 30...40°C, acidularea cu HCl la 50°C, 30 min, două spălări cu apă la temperaturi descrescătoare, respectiv, 15 min la 40...50°C și 10 min la 20...30°C;

11

- filarea semitortului în stare udă simultan cu impregnarea cu o soluție de monoclorotriazinil-beta-ciclodextrină 30...80 g/l și Na₂CO₃ (10...100 g/l), în apă la o valoare a pH-ului egală cu 11, timp de 24...35 s, și stoarcerea;

13

15

- uscarea în etuvă (timp de 2...4 h, la temperaturi de 50...70°C), fixarea termică în etuvă (timp de 5...15 min, la 90...150°C), spălări riguroase, uscarea la temperatura camerei și condiționarea într-o incintă de condiționare la temperatura de 20...22°C și umiditatea 65%.

17

19

2. Procedeu de obținere a unor fire liberiene de tip in sau cânepă și grefate cu derivat de monoclorotriazinil-beta-ciclodextrină, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, opțional, între primele două etape se poate realiza albirea semitortului cu H₂O₂, în prezență de Na₂CO₃, NaOH și a Na₂Si₂O₃, timp de 90 min, spălare cu apă la temperaturi descrescătoare, respectiv, 15 min, la 80...90°C, 10 min la 70...80°C și 10 min la 30...40°C.

21

