



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00638

(22) Data de depozit: 04.09.2012

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CERCETARE
DEZVOLTARE INOVARE ÎN ȘTIINȚE
TEHNICE ȘI NATURALE AL
UNIVERSITĂȚII "AUREL VLAICU" DIN
ARAD, STR. ELENA DRĂGOI NR. 2-4,
CORP M, CAMERA 63, ARAD, AR, RO

(72) Inventatori:
• SÎRGHIE CECILIA, ALEEA ULISE NR. 7,
BL. Y12, SC. C, ET. IV, AP. 17, ARAD, AR,
RO;
• BOTAR ALEXANDRU, STR. DONATH
NR. 113/39, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE FUNCȚIONALIZARE A MATERIALELOR
TEXTILE (FIBRE, FIRE, ȚESĂTURI ȘI TRICOTURI),
CELULOZICE, CUM AR FI: BUMBAC, CÂNEPĂ, IN, RAMIE,
URZICĂ ETC., ȘI DIFERITE AMESTECURI DIN ACESTE
TIPURI DE FIBRE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de funcționalizare a unor materiale celulozice, utilizate în industria textilă. Procedeu conform invenției constă din aceea că, într-o primă fază, materialul celulozic se tratează în două etape, cu soluție apoasă de NaOH, eventual cu un adaos de clorură de 3-clor-2- -hidroxipropil- trimetil amoniu, după fiecare etapă, materialul se spală repetat cu apă și o soluție diluată de acid acetic, urmează, într-o a doua fază, imersarea materialului timp de 10...15 min, sub agitare, într-o soluție apoasă de

polioxometalați, după care materialul se filtrează și se suspendă într-un amestec de apă distilată, azotat de argint sau sulfat de cupru, urmată de spălare cu NaBH₄, din care rezultă un material textil, funcționalizat, cu săruri de Ag sau Cu, având proprietăți antibacteriene și/sau antifungice.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Titlu

Procedeu de funcționalizare a materialelor textile (fibre, fire, țesături și tricoturi) celulozice cum ar fi: bumbac, cânepă, in, ramie, urzică, etc., și diferite amestecuri din aceste tipuri de fibre.

Precizarea domeniului de aplicare

Prezenta invenție se referă la un procedeu de funcționalizare a materialelor textile (fibre, fire, țesături și tricoturi) celulozice cum ar fi: bumbac, cânepă, in, ramie, urzică, etc., și diferite amestecuri din aceste tipuri de fibre. Procedeu de funcționalizare a materialelor textile se derulează în două faze după cum urmează: o primă fază de cationizare care decurge în două etape și o fază de funcționalizare propriuzisă care decurge în două etape.

Funcționalizarea materialelor textile este un process foarte important care conferă produselor confecționate realizate din acestea proprietăți deosebite, în special proprietăți antibacteriene și antimiros [T.H.Shemm, S.M.Li, J.H. Wu și C.C. Chen, Textile Res. J., 1993, 63, 357-361., Y.W. Hua, C.J. Chin, H.M. Shan, T.C. Yu, H.P. Hsiung și L.J. Min, J. Appl. Polymer Sciene, 2005, 97, 595-603; P.J. Hauser, C.B. Smith și M.M. Hashem, AUTEX Research Journal, 2004, 4, 1-6; I. Racz și J.Borsa, Textile Res. J., 1998, 68, 69-74; N. Abidi, E. Hequet, S. Tarimala și S. Dai, Process J. Appl. Polym. Sci., 2007, 104, 111-117; R. Rajendran, C. Balakumar, H.A.M. Ahammed, S. Jayakumar, K. Vaideki și E.M. Rejesh, International J. Of Engineering Science and Technology, 2010, 2, 202-208.].

Funcționalizarea materialelor textile din fibre naturale este un process chimic important deoarece modificarea suprafețelor joacă un rol decisiv în industria textila moderna [V.Dufaud și F.Lefebvre, Materials, 2010, 18, 682; A.Hebeish, M.Hashem, M.El-Hosamy și S.Abass, RJTA, 2006, 10,73-88; D.T.W.Chan și G.R.Gamble, J.Cotton Sci., 2007, 11,154-158.; N.A.Ibrehim, M.Gouda, A.M.El-Shafel și D.M.Abdel, J.Appl.Polymer Sci., 2007,104, 1754-1761; Y.C.Quin, Y.Zhu, Y.Chen și C.Zhang, J.Appl.Polymer Sci., 2006,101, 766-771; US Patent 6080227/2000; M.Bilgen, P. Hauser și B. Smith, Indian Journal of Textile Research, 2006, 31, 363-368; "Preparation of Ionic Cellulose for Wrinkle Resistant Fabric"P.H. Vaggantwar, Ph.D. Thesis, 2007, Ralaich, North Carolina].

Stadiul cunoscut al tehnicii

Industria textilă a dezvoltat materiale textile cu proprietăți antibacteriene pentru protecția sanitară a personalului împotriva diferitelor boli transmisibile. În acest sens s-au efectuat multe studii pentru a fixa sau a atașa pe materialele textile grupe de substanțe cu activitate antibacteriană utilizând diverse procedee dintre care se enumeră următoarele:

- Depunerea în straturi a nanoparticulelor de metale (Ag, Au, Pt, Pd, Cu, etc)
- Grefarea prin polimerizare a diferiților monomeri pe substanțe celulozice,

- Atașarea sărurilor quaternare de amoniu pe textile din bumbac prin legături covalente.

Dezavantajele procedeelelor mai sus menționate se referă la faptul că, nanoparticulele care dau materialului textil o anumită funcție (antibacteriană sau antimiros), după etape repetate de spălare (maxim 10 spălări) sunt îndepărtate, materialul își pierde funcțiile dobândite și în mod suplimentar particulele metalice se regăsesc în apele de spălare contribuind la poluarea mediului înconjurător.

Pentru îndepărtarea acestor neajunsuri, cercetările noastre au avut ca scop realizarea unui procedeu de funcționalizare care să fixeze permanent prin legături electrostatice particulele care conferă materialelor tratate anumite funcții, în speță argintul.

Problema tehnică rezolvată

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unor compozite între biopolimeri (celuloză) și compuși anorganici din clasa polioxometalaților, anioni cu dimensiuni de 1-2 nanometri, care vor fi legați electrostatic de materialele textile cationizate în prealabil. Compușii anorganici din clasa polioxometalaților cu structură Keggin utilizați în acest procedeu sunt anioni cu sarcină negativă de la -3 la -9 ceea ce determină o legătură chimică foarte puternică cu materialul textil cationizat în prealabil [M.T.Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates: Springer Verlag; New York, 1983; C.L.Hill și A.Prosser-McCarthy, Coord. Chem.Rev., 2000,143,407-455]. În mod suplimentar acești compuși realizează legături ionice cu Argintul sau Cuprul determinând astfel o funcționalizare permanentă a materialului textil fără eliberare de nanoparticule de Argint / sau Cu în apele reziduale de la spălare.

Acești compuși rămânând fixați electrostatic și după spălări repetate conferă procedurii avantaje față de procedeele cunoscute până în prezent.

O altă problemă tehnică rezolvată de prezenta invenție se referă la posibilitatea de obținere de nanoparticule (Ag sau Cu) pe materialul textil care să ofere acestora multiple proprietăți (e.g. proprietăți antibacteriene și/sau antifunghi permanente).

Prezentarea principală a invenției

Procedeu de funcționalizare a materialelor textile celulozice caracterizat prin aceea că, în prima fază are loc cationizarea materialului celulozic în două etape de tratare urmat de faza de funcționalizare propriuzisă a materialului celulozic cationizat în două etape de tratare. Cationizarea materialului se efectuează în două etape. În prima etapă are loc tratarea materialului textil celulozic în mediu puternic alcalin cu soluție de NaOH urmată de spălare la neutralizare și apoi tratare în etapa a doua cu agent de cationizare clorură de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetil amoniu de concentrație 60% în mediu alcalin urmată de spălare la neutralizare. Funcționalizarea propriuzisă decurge în două etape. În prima etapă are loc reacția dintre materialul textil cationizat și soluția apoasă de polioxometalați în exces, urmată de

spălarea excesului de polioxometalat. În a doua etapă are loc reacția dintre polioxometalati și cationii de Ag și Cu urmată de tratarea cu soluție apoasă de NaBH_4 pentru obținerea nanoparticulelor de Ag și Cu.

Procedeul de funcționalizare a materialelor textile celulozice (fibră, fire, țesături și tricouri) conform invenției conține două faze după cum urmează: o primă fază de cationizare care decurge în două etape și o fază de funcționalizare propriu-zisă care decurge în două etape.

Faza de cationizare a materialului celulozic. Prima etapă: materialul textil celulozic se suspendă în soluție apoasă ce conține NaOH . Suspensia se agită ușor la temperatura camerei timp de 15-20 ore. După acest timp, suspensia se filtrează și se spală cu apă, urmată de spălare cu o soluție diluată de acid acetic, și din nou cu apă rece până la pH neutru.

Faza de cationizare. A doua etapă: materialul rezultat din prima etapă de cationizare se suspendă în soluție apoasă ce conține 0,5%-2,5% NaOH și un adaos de 30-50 ml soluție 60% clorură de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetil amoniu. Suspensia se agită bine la omogenizare și se lasă în repaos timp de 15-20 ore. Materialul astfel tratat se filtrează, se spală în primă fază cu apă rece, apoi se spală cu soluție diluată de acid acetic și din nou cu apă până la pH neutru. Materialul astfel prelucrat se usucă în aer la temperatura camerei.

Faza de funcționalizare cu compuși polioxometalați. Prima etapă. Materialul celulozic textil cationizat în prima fază se suspendă într-o soluție apoasă 0,2 - 0,4 M polioxometalați de tipul: $\text{K}_5 \text{H}_4 \text{PMo}_6 \text{V}_6 \text{O}_{40}$, $\text{K}_5 \text{H}_4 \text{PW}_6 \text{V}_6 \text{O}_{40}$, $\text{H}_5 \text{PMo}_{10} \text{V}_2 \text{O}_{40}$, $\text{H}_4 \text{SiMo}_{12} \text{O}_{40}$, se agită 10-15 minute. Materialul se filtrează, se spală cu apă pentru îndepărtarea excesului de polioxometalat și se usucă în aer la temperatura camerei.

Faza de funcționalizare. A doua etapă: Materialul textil cationizat și funcționalizat cu $\text{K}_5 \text{H}_4 \text{PMo}_6 \text{V}_6 \text{O}_{40}$ sau $\text{K}_5 \text{H}_4 \text{PW}_6 \text{V}_6 \text{O}_{40}$ sau $\text{H}_5 \text{PMo}_{10} \text{V}_2 \text{O}_{40}$ sau $\text{H}_4 \text{SiMo}_{12} \text{O}_{40}$, se suspendă în apă distilată la un hidromodul de HM 1:15. La această suspensie se adaugă sub agitare o soluție de 0,1-0,2 N de AgNO_3 sau 0,2 -0,4 M ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) astfel ca în filtrat să avem un mic exces de ioni de Ag sau Cu. Materialul textil astfel tratat se lasă timp de 5-10 min în soluția de AgNO_3 sau ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), apoi se filtrează, se spală cu apă distilată până la liber de ioni de Ag sau Cu. Pentru obținerea de nanoparticule de Ag sau Cu pe materialul textil se aplică suplimentar încă o etapă de tratare după cum urmează: materialul funcționalizat cu săruri de Ag sau Cu se suspendă în apă distilată într-un HM 1:20. La această suspensie se adaugă sub agitare o soluție apoasă rece ce conține 0,2 % un reducător slab. După 15-20 minute materialul textil se filtrează și se spală cu apă distilată. Uscarea se realizează în aer la temperatura camerei.

Prezentarea avantajelor

Materialele tratate după procedeul descris de prezenta invenție își păstrează proprietățile și după 10 spălări repetate iar nanoparticulele rămân fixate pe material și nu se elimină în apele de spălare contribuind la protecția mediului înconjurător.

Pentru dovedirea acestor avantaje se prezintă în fig. 1 analiza EDAX pe tesaturile functionalizate și spalate de 10 ori. Din figura rezultă că pe materialul textil functionalizat se regăsesc atât P și V elemente componente ale polioxometalatului respectiv nanoparticulele de Ag.

Prezentarea exemplului de realizare a invenției

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției:

Faza de cationizare a materialului celulozic. Prima etapă:

- a) 20 gr de material textil celulozic se suspendă în 200 ml soluție apoasă, soluție ce conține NaOH. Suspensia se agită ușor la temperatura camerei timp de 20 ore. După acest timp, suspensia se filtrează și se spală în prima fază cu apă, după care se spală cu o soluție de 2% acid acetic, și din nou cu apă rece până la pH neutru.

Faza de cationizare. A doua etapă:

- b) 20 gr de material rezultat din prima etapă de cationizare se suspendă în 400 ml soluție apoasă ce conține 2,3 gr NaOH și 50 ml soluție 60% clorură de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetil amoniu. Suspensia se agită bine la omogenizare și se lasă în repaos timp de 14-20 ore. Materialul astfel tratat se filtrează, se spală în primă fază cu apă rece, apoi se spală cu soluție 2% acid acetic și din nou cu apă până la pH neutru. Materialul astfel prelucrat se usucă în aer la temperatura camerei.

Faza de functionalizare cu compuși polioxometalați. Prima etapă.

- c) 100 gr material celulozic textil cationizat în prima fază se suspendă într-un litru soluție apoasă 0,2 M polioxometalați de tipul: $K_5 H_4 P M O_6 V_6 O_{40}$, $K_5 H_4 P W_6 V_6 O_{40}$, $H_5 P M O_{10} V_2 O_{40}$, $H_4 S i M o_{12} O_{40}$, se agită 10-15 minute. Se observă că materialul se colorează, ceea ce arată că reacția cu polioxometalați este instantanee. Materialul se filtrează, se spală cu apă pentru îndepărtarea excesului de polioxometalat și se usucă în aer la temperatura camerei. Pentru validarea legăturii ionice între polioxometalat și materialul textil cationizat se va face următorul test: probe de 5 gr material funcționalizat în faza a doua se suspendă în 250 ml apă distilată, se agită până la omogenizare și se lasă în repaos timp de o lună la temperatura camerei cu agitare periodică. După filtrare în filtrate nu se identifică prezența polioxometalatului prin spectre UV-VIS, el rămâne fixat prin legătură ionică pe materialul

textil. Spectrele FTIR făcute pe materialul funcționalizat confirmă prezenta polioxometalatului pe material.

Faza de funcționalizare. A doua etapă:

- d) 50 gr material textil cationizat și funcționalizat cu $K_5 H_4 P M o_6 V_6 O_{40}$ sau $K_5 H_4 P W_6 V_6 O_{40}$ sau $H_5 P M o_{10} V_2 O_{40}$ sau $H_4 S i M o_{12} O_{40}$, se suspendă în 250 ml apă distilată. La această suspensie se adaugă sub agitare și în porțiuni mici de câte 1-2 ml o soluție de 0,1 N de $A g N O_3$ sau 0,2 M ($C u S O_4 \cdot 5 H_2 O$) astfel ca în filtrat să avem un mic exces de ioni de Ag sau Cu. Materialul textil astfel tratat se lasă timp de 5-10 min în soluția de $A g N O_3$ sau ($C u S O_4 \cdot 5 H_2 O$), apoi se filtrează, se spală cu apă distilată până la liber de ioni de Ag sau Cu. În cazul în care se dorește obținerea nanoparticulelor de Ag sau Cu pe materialul textil atunci se aplică suplimentar încă o etapă de tratare după cum urmează: 50 gr din materialul funcționalizat cu săruri de Ag sau Cu se suspendă în 400 ml apă distilată. La această suspensie se adaugă sub agitare o soluție apoasă rece ce conține 0,2 gr $N a B H_4$ în 100 ml apă. După 15-20 minute materialul textil se filtrează și se spală cu apă distilată. Uscarea se realizează în aer la temperatura camerei.

Revendicari

Procedeeul de funcționizare a materialelor textile celulozice (fibre, fire, țesături și tricoturi), conform invenției se caracterizează prin aceea că, procesul are loc în două faze după cum urmează: o primă fază de cationizare care decurge în două etape și o fază de funcționizare propriuzisă care decurge în două etape.

Faza de cationizare a materialului celulozic. Prima etapă: materialul textil celulozic se suspendă în soluție apoasă ce conține 10-20% NaOH într-un hidromodul de 1:10. Suspensia se agită ușor la temperatura camerei timp de 15-20 ore. După acest timp, suspensia se filtrează și se spală cu apă, urmată de spalare cu o soluție diluată de acid acetic, și din nou cu apă rece până la pH neutru.

Faza de cationizare. A doua etapă: materialul rezultat din prima etapă de cationizare se suspendă în soluție apoasă ce conține 0,5%-2,5% NaOH în HM 1:80 și un adaos de 30-50 ml soluție 60% clorură de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetil amoniu. Suspensia se agită bine la omogenizare și se lasă în repaos timp de 15-20 ore. Materialul astfel tratat se filtrează, se spală în primă fază cu apă rece, apoi se spală cu soluție diluată de acid acetic și din nou cu apă până la pH neutru. Materialul astfel prelucrat se usucă în aer la temperatura camerei. Faza de funcționizare cu compuși polioxometalați. Prima etapă. Materialul celulozic textil cationizat în prima fază se suspendă într-o soluție apoasă 0,2 - 0,4 M polioxometalați de tipul: $K_5 H_4 P M o_6 V_6 O_{40}$, $K_5 H_4 P W_6 V_6 O_{40}$, $H_5 P M o_{10} V_2 O_{40}$, $H_4 S i M o_{12} O_{40}$, se agită 10-15 minute. Materialul se filtrează, se spală cu apă pentru îndepărtarea excesului de polioxometalat și se usucă în aer la temperatura camerei. Faza de funcționizare. A doua etapă: Materialul textil cationizat și funcționizat cu $K_5 H_4 P M o_6 V_6 O_{40}$ sau $K_5 H_4 P W_6 V_6 O_{40}$ sau $H_5 P M o_{10} V_2 O_{40}$ sau $H_4 S i M o_{12} O_{40}$, se suspendă în 200 – 500 ml apă distilată. La această suspensie se adaugă sub agitare o soluție de 0,1-0,2 N de $A g N O_3$ sau 0,2 -0,4 M ($C u S O_4 \cdot 5 H_2 O$) astfel ca în filtrat să avem un mic exces de ioni de Ag sau Cu. Materialul textil astfel tratat se lasă timp de 5-10 min în soluția de $A g N O_3$ sau ($C u S O_4 \cdot 5 H_2 O$), apoi se filtrează, se spală cu apă distilată până la liber de ioni de Ag sau Cu. Pentru obținerea de nanoparticule de Ag sau Cu pe materialul textil se aplică suplimentar încă o etapă de tratare după cum urmează: materialul funcționizat cu săruri de Ag sau Cu se suspendă în apă distilată într-un HM 1:20. La această suspensie se adaugă sub agitare o soluție apoasă rece ce conține 0,2 % un reducător slab. După 15-20 minute materialul textil se filtrează și se spală cu apă distilată. Uscarea se realizează în aer la temperatura camerei.

Obținerea de materiale funcționalizate cu Ag și Cu după procedeul propus. Acest procedeu de funcționizare a materialelor textile (fire, țesături și tricoturi) de fibre celulozice cum ar fi: bumbac, cânepă, in, ramie, urzică, etc., se caracterizează prin aceea că se poate aplica și la materiale realizate din diferite amestecuri din aceste tipuri de fibre cum ar fi: in-bumbac, cânepă-bumbac, etc.

DESENE

Label A:

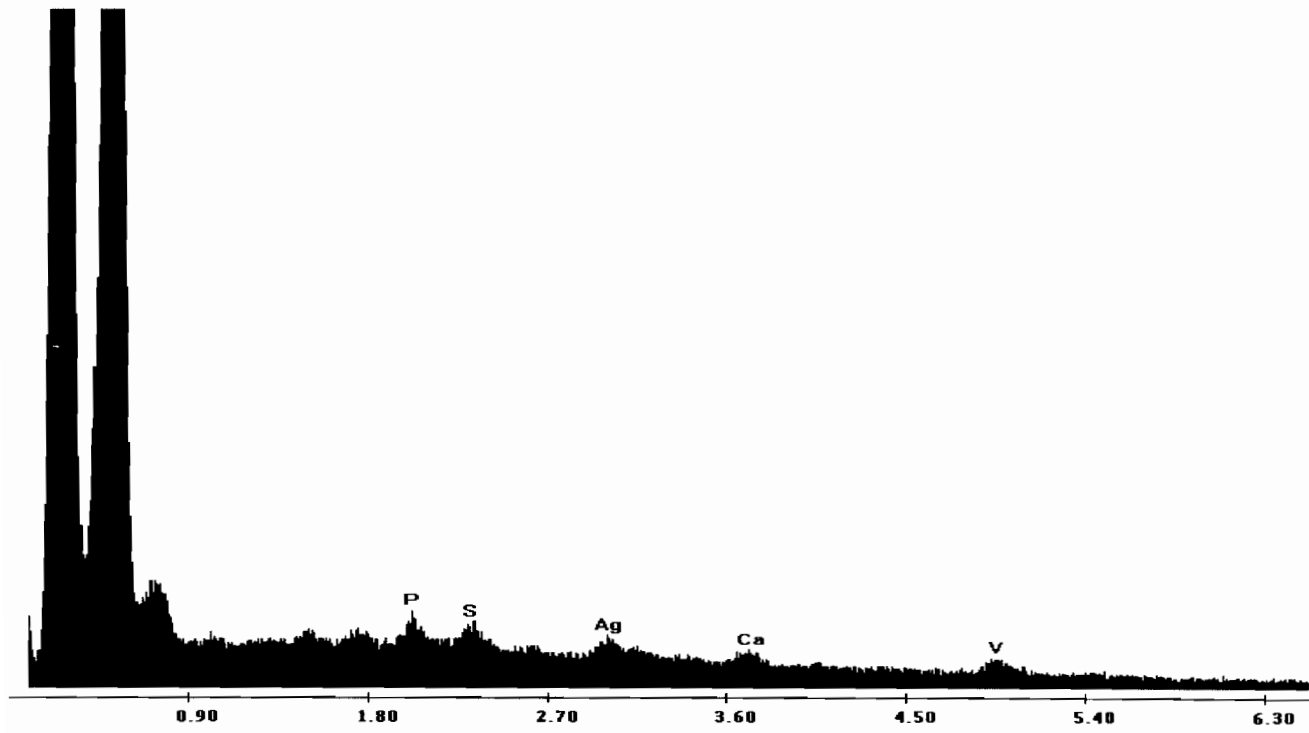


Fig. 1. Tesatura din 50%in+50% bumbac dupa 10 spalări.