



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00638**

(22) Data de depozit: **04/09/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2016** BOPI nr. **4/2016**

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

(73) Titular:  
• **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.Y 12, SC.C, ET.4, AP.17, ARAD, AR, RO;**

• **BOTAR ALEXANDRU, STR.DONATH  
NR.113/39, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 2009142672 (A2);  
M.JOSHI, S.WAZED ALI, R.PURWAR,  
S.RAJENDRAN, "ECOFRIENDLY  
ANTIMICROBIAL FINISHING OF TEXTILES  
USING BIOACTIVE AGENTS BASED ON  
NATURAL PRODUCTS", INDIAN JOURNAL  
OF FIBRE & TEXTILE RESEARCH, VOL.34,  
PP.295-304, 2009**

(54) **PROCEDEU DE FUNCȚIONALIZARE A MATERIALELOR  
TEXTILE CELULOZICE**



# RO 128764 B1

1 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  
3 amestecuri din aceste tipuri de fibre, pentru obținere de caracteristici antimicrobiene și  
antimiroso.

5 Funcționalizarea materialelor textile este un proces foarte important, care conferă pro-  
duselor confecționate, realizate din acestea, proprietăți deosebite, în special proprietăți anti-  
7 bacteriene și antimiroso [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.*  
9 *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.  
11 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,  
13 *International J. Of Engineering Science and Technology*, 2010, 2, 202-208, US Patent  
6713076 B1/30.03.2004 Craig L. Hill, et all; US Patent 2003/0049330 A1/13.03.2003 Craig  
15 L. Hill, et all].

17 Funcționalizarea materialelor textile din fibre naturale este un proces chimic important,  
deoarece modificarea suprafețelor joacă un rol decisiv în industria textilă modernă [V. Dufaud  
and F. Lefebvre, *Materials*, 2010, 18, 682; A. Hebeish, M. Hashem, M. El-Hosamy and  
19 S. Abass, *RJTA*, 2006, 10, 73-88; D. T. W. Chan and G. R. Gamble, *J. Cotton Sci.*, 2007,  
11, 154-158.; N. A. Ibrehim, M. Gouda, A. M. El-Shafel and D. M. Abdel, *J. Appl. Polymer*  
21 *Sci.*, 2007, 104, 1754-1761; Y. C. Quin, Y. Zhu, Y. Chen and C Zhang, *J. Appl. Polymer Sci.*,  
2006, 101, 766-771; US Patent 6080227/2000; M. Bilgen, P. Hauser and B. Smith, *Indian*  
23 *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;  
25 US Patent 6713076 B1/30.03.2004 Craig L. HUI, et all; US Patent 2003/0049330  
A1/13.03.2003 Craig L. Hill, et all.]".

27 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  
29 studii pentru a fixa sau a atașa pe materialele textile grupe de substanțe cu activitate antibac-  
teriană, utilizând diverse procedee, dintre care se enumeră următoarele:

- 31 - depunerea în straturi a nanoparticulelor de metale (Ag, Au, Pt, Pd, Cu etc.);
- grefarea prin polimerizare a diferiților monomeri pe substanțe celulozice;
- 33 - atașarea sărurilor cuaternare de amoniu pe textile din bumbac, prin legături covalente.

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

39 Pentru îndepărtarea acestor neajunsuri, cercetările din invenție au avut ca scop reali-  
zarea unui procedeu de funcționalizare care să fixeze permanent, prin legături electrostatice,  
41 particulele care conferă materialelor tratate anumite funcții, în speță argintul.

43 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de realizare a unui procedeu prin care  
să se funcționalizeze materialele textile celulozice sau amestecuri de materiale textile celulozice  
cu compuși anorganici din clasa polioxometalaților (POM), anioni cu dimensiuni de 1...2 nm,  
45 care vor fi legați electrostatic de materialele textile cationizate în prealabil. În același timp,  
prezenta invenție soluționează și posibilitatea obținerii de proprietăți antibacteriene și/sau  
47 antifungice permanente ale acestor materiale, prin fixarea nanoparticulelor de Ag sau Cu pe  
materialul textil, prin legături ionice via POM.

# RO 128764 B1

Procedeul de funcționalizare a materialelor textile celulozice formate din bumbac, cânepă, in, ramie, urzică etc., sau amestecuri din aceste tipuri de fibre, formate din in-bumbac, cânepă-bumbac etc., constă în aceea că se realizează în două faze, după cum urmează:

- într-o primă fază are loc o cationizare a materialului celulozic, care decurge în două etape, astfel că, într-o primă etapă, materialul textil celulozic se suspendă în soluție apoasă ce conține 10...20% NaOH într-un hidromodul de 1:10, cu agitare ușoară a suspensiei la temperatura camerei, timp de 15...20 h, după care aceasta 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, și, într-o a doua etapă, materialul rezultat anterior se suspendă în soluție apoasă ce conține 0,5%...2,5% NaOH în hidromodul de 1:80, și un adaos de 30...50 ml soluție 60% clorură de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetil amoniu, sub agitare energică a suspensiei până la omogenizare, se lasă în repaus timp de 15...20 h, după care 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, se usucă în aer la temperatura camerei, pentru că,

- într-o a doua fază, are loc o funcționalizare cu compuși polioxometalați în două etape, astfel că, într-o primă etapă, materialul celulozic textil cationizat în prima fază se suspendă într-o soluție apoasă de 0,2...0,4 M polioxometalați aleși dintre:  $K_5H_4PMo_6V_6O_{40}$ ,  $K_5H_4PW_6V_6O_{40}$ ,  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ,  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ , se agită 10...15 min, se filtrează, se spală cu apă, pentru îndepărtarea excesului de polioxometalat, și se usucă în aer, la temperatura camerei, după care se funcționalizează într-o a doua etapă, prin suspendarea materialului textil cationizat și funcționalizat anterior în 200...500 ml apă distilată, la care se adaugă sub agitare o soluție de 0,1...0,2 N de  $AgNO_3$  sau 0,2...0,4 M  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , astfel ca în filtrat să avem un mic exces de ioni de Ag sau Cu, se lasă timp de 5...10 min în soluția de  $AgNO_3$  sau  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , apoi se filtrează, se spală cu apă distilată până devine liber de ioni de Ag sau Cu, și, pentru obținere de nanoparticule de Ag sau Cu pe materialul textil, se aplică suplimentar încă o etapă de tratare, ce constă din suspendarea materialului funcționalizat cu săruri de Ag sau Cu în apă distilată, într-un hidromodul de 1:20, la care se adaugă, sub agitare, o soluție apoasă rece, care conține 0,2% un reducător slab, se menține 15...20 min, după care materialul textil se filtrează și se spală cu apă distilată, și se usucă în aer la temperatura camerei.

Avantajele aplicării procedurii conform invenției constau în aceea că materialele tratate după procedeul descris 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. În același timp, prin prezenta invenției se obțin nanoparticule de Ag sau Cu pe materialul textil, care oferă acestuia multiple proprietăți (de exemplu, proprietăți antibacteriene și/sau antifungice permanente).

Pentru dovedirea acestor avantaje, se prezintă în figură analiza EDAX pe țesăturile funcționalizate și spălate de 10 ori. Din figură rezultă că pe materialul textil funcționalizat se regăsesc atât P și V elemente componente ale polioxometalatului, cât și nanoparticulele de Ag.

Se prezintă în continuare descrierea în detaliu a procedurii de funcționalizare a materialelor textile celulozice în două faze. În prima fază are loc cationizarea materialului celulozic în două etape de tratare, urmat de faza de funcționalizare propriu-zisă 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 propriu-zisă decurge în două etape.

# RO 128764 B1

1 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  
3 dintre polioxometalați și cationii de Ag și Cu, urmată de tratarea cu soluție apoasă de  $\text{NaBH}_4$ , pentru obținerea nanoparticulelor de Ag și Cu.

5 Astfel, procedeul de funcționalizare a materialelor textile celulozice (fibre, fire, țesături și tricoturi), 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.

9 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  
11 foarte puternică avută cu materialul textil cationizat în prealabil [*M.T.Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates: Springs Verlag; New York, 1983; C.L.Hill și A. Prosser-McCartha, Coord. Chem.Rev., 2000, 143, 407-455*]. În mod suplimentar, acești compuși realizează  
13 legături ionice cu Argintul sau Cuprul, determinând astfel o funcționalizare permanentă a materialului textil, fără eliberare de nanoparticule de Ag sau Cu în apele reziduale de la spălare.

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

## *Faza de cationizare a materialului celulozic*

19 Prima etapă: materialul textil celulozic se suspendă în soluție apoasă ce conține NaOH. Suspensia se agită ușor la temperatura camerei, timp de 15...20 h. După acest timp, suspensia  
21 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.

23 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-  
25 2-hidroxi-propil-trimetil amoniu. Suspensia se agită bine la omogenizare, și se lasă în repaus timp de 15...20 h. Materialul astfel tratat se filtrează, se spală în primă fază cu apă rece, apoi  
27 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*

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

33 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  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 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  $\text{AgNO}_3$  sau  
35 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  $\text{AgNO}_3$  sau ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),  
37 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  
39 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,  
41 care conține 0,2% un reducător slab. După 15...20 min, materialul textil se filtrează și se spală cu apă distilată. Uscarea se realizează în aer la temperatura camerei.

45 În continuare se dă un exemplu de realizare a procedeeului conform invenției.

# RO 128764 B1

Procedeeul de funcționizare 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 funcționizare propriu-zisă, care decurge în două etape. 1  
3

*Faza de cationizare a materialului celulozic ales, constând dintr-un material textil din bumbac* 5

Prima etapă: 20 g de material textil celulozic din bumbac se suspendă în 200 ml soluție apoasă, soluție ce conține NaOH. Suspensia se agită ușor, la temperatura camerei, timp de 20 h. 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. 7  
9

A doua etapă: 20 g de material rezultat din prima etapă de cationizare se suspendă în 400 ml soluție apoasă ce conține 2,3 g 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 repaus timp de 20 h. Materialul astfel tratat se filtrează, se spală în prima 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. 11  
13  
15

*Faza de funcționizare cu compuși polioxometalați*

Prima etapă: 100 g material celulozic textil, bumbac cationizat în prima fază, se suspendă într-un litru soluție apoasă 0,2 M polioxometalat constând din  $K_5H_4PMo_6V_6O_{40}$ , apoi se agită 15 min. Se observă că materialul se colorează, ceea ce arată că reacția cu polioxometalat 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 g material funcționizat în faza a doua se suspendă în 250 ml apă distilată, se agită până la omogenizare și se lasă în repaus timp de o lună la temperatura camerei, cu agitare periodică. După filtrare, în filtrate nu se identifică prezența polioxometalatului prin spectre UV-VIS, acesta rămânând fixat prin legătură ionică pe materialul textil. Spectrele FTIR făcute pe materialul funcționizat confirmă prezența polioxometalatului pe material. 17  
19  
21  
23  
25  
27

A doua etapă: 50 g material textil cationizat și funcționizat cu  $K_5H_4PMo_6V_6O_{40}$  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  $AgNO_3$  astfel ca în filtrat să avem un mic exces de ioni de Ag. Materialul textil astfel tratat se lasă timp de 5...10 min în soluția de  $AgNO_3$ , apoi se filtrează, se spală cu apă distilată până la liber de ioni de Ag. În cazul în care se dorește obținerea nanoparticulelor de Ag pe materialul textil, atunci se aplică suplimentar încă o etapă de tratare, după cum urmează: 50 g din materialul funcționizat cu săruri de Ag. La această suspensie se adaugă, sub agitare, o soluție apoasă rece, care conține 0,2 g  $NaBH_4$  în 100 ml apă. După 15...20 min materialul textil se filtrează și se spală cu apă distilată. Uscarea se realizează în aer, la temperatura camerei. 29  
31  
33  
35  
37

# RO 128764 B1

## Revendicare

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31

Procedeu de funcționizare a materialelor textile celulozice, constând din bumbac, cânepă, in, ramie, urzică etc., sau amestecuri din aceste tipuri de fibre, constând din in-bumbac, cânepă-bumbac etc., **caracterizat prin aceea că se realizează în două faze, după cum urmează:**

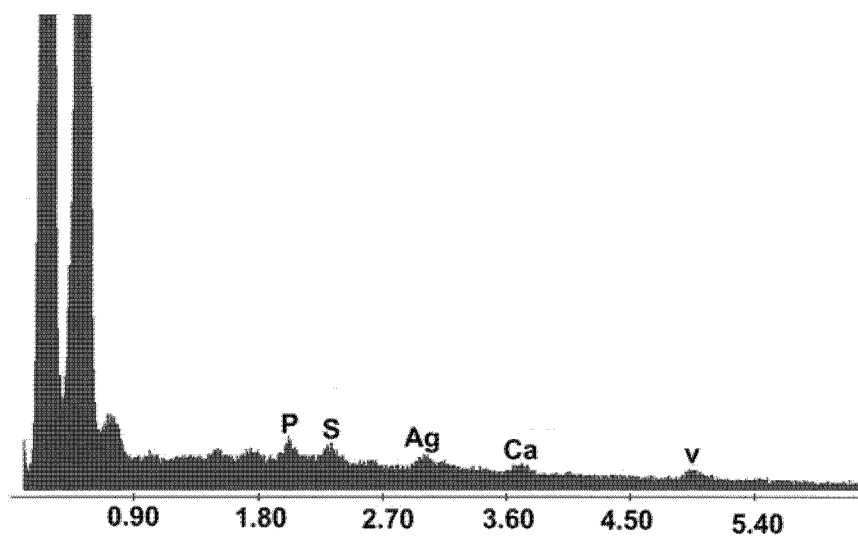
- într-o primă fază are loc o cationizare a materialului celulozic, ce decurge în două etape, astfel că într-o primă etapă materialul textil celulozic se suspendă în soluție apoasă ce conține 10...20% NaOH într-un hidromodul de 1:10, cu agitare ușoară a suspensiei la temperatura camerei, timp de 15...20 h, după care aceasta 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, și într-o a doua etapă, materialul rezultat anterior se suspendă în soluție apoasă ce conține 0,5%...2,5% NaOH în hidromodul de 1:80, și un adaos de 30...50 ml soluție 60% clorură de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetil amoniu, sub agitare energetică a suspensiei, până la omogenizare, se lasă în repaus timp de 15...20 h, după care 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, se usucă în aer, la temperatura camerei, pentru că

- într-o a doua fază are loc o funcționizare cu compuși polioxometalați, în două etape, astfel că, într-o primă etapă, materialul celulozic textil, cationizat în prima fază, se suspendă într-o soluție apoasă de 0,2...0,4 M polioxometalați aleși dintre:  $K_5H_4PMo_6V_6O_{40}$ ,  $K_5H_4PW_6V_6O_{40}$ ,  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ ,  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ , se agită 10...15 min, se filtrează, se spală cu apă, pentru îndepărtarea excesului de polioxometalat, și se usucă în aer, la temperatura camerei, după care se funcționează într-o a doua etapă, prin suspendarea materialului textil cationizat și funcționalizat anterior în 200...500 ml apă distilată, la care se adaugă, sub agitare, o soluție de 0,1...0,2 N de  $AgNO_3$  sau 0,2...0,4 M  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , astfel ca în filtrat să avem un mic exces de ioni de Ag sau Cu, se lasă timp de 5...10 min în soluția de  $AgNO_3$  sau  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , apoi se filtrează, se spală cu apă distilată, până devine liber de ioni de Ag sau Cu, și, pentru obținerea de nanoparticule de Ag sau Cu, pe materialul textil se aplică suplimentar încă o etapă de tratare, ce constă din suspendarea materialului funcționalizat cu săruri de Ag sau Cu în apă distilată, într-un hidromodul de 1:20, la care se adaugă, sub agitare, o soluție apoasă rece, care conține 0,2% un reducător slab, se menține 15...20 min, după care materialul textil se filtrează și se spală cu apă distilată, și se usucă în aer, la temperatura camerei.

(51) Int.Cl.

**B32B 9/00** (2006.01),

**D06M 11/74** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 195/2016