



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00750**

(22) Data de depozit: **27/09/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. **3/2019**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **RĂDIȚOIU VALENTIN,
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C,
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **AMĂRIUȚEI VIORICA, BD.TIMIȘOARA
NR.69, BL.C 13, SC.C, ET.9, AP.114,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RĂDIȚOIU ALINA,
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C,
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **RADULY FLORENTINA MONICA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B,
ET.10, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **WAGNER LUMINIȚA EUGENIA,
STR. ROTUNDĂ NR. 4BIS, BL. H19B, SC. B,
ET. 2, AP. 31, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **PROCEDEU DE FUNCȚIONALIZARE A FIBRELOR TEXTILE
NATURALE ȘI SINTETICE CU MATERIALE FILMOGENE
FOTOCATALITICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material textil fotocatalitic. Procedeu conform invenției constă în funcționalizarea unui substrat textil de tip țesătură din fibre celulozice și/sau poliesterice sau proteice, prin impregnare cu o flotă care conține 10...50% tetraetilortosilicat, 1...20% agent de ancorare, 5...30% solvent, 0,5...5% fotocatalizator dioxid de titan, 1...20% agent de modificare, 0,1...0,5% catalizator acid,

0,1...5% accelerator de polimerizare și 5...35% apă, după care suportul textil impregnat se usucă la temperatura de 20...30°C și se termofixează la temperatura de 100...130°C, timp de 30...90 min, rezultând un material textil acoperit cu rezistență fizico-chimică, fotochimică, termică și activitate fotocatalitică ridicată.

Revendicări: 8



Procedeu de funcționalizare a fibrelor textile naturale și sintetice cu materiale filmogene fotocatalitice

Invenția se referă la un procedeu de funcționalizare a fibrelor textile naturale și sintetice ca atare sau în amestec, utilizând materiale filmogene hibride organic-anorganice, cu proprietăți fotocatalitice, obținute prin reacții de hidroliză-condensare în sisteme sol-gel, urmate de reticulare termică. Materialele textile funcționalizate expuse la lumină naturală sau artificială asigură degradarea compușilor organici prezenți la suprafața acestora și aflați în contact nemijlocit cu semiconductorul oxidic fotocatalitic, prin reacții redox produse de speciile reactive generate la suprafața fotocatalizatorului de sarcinile (electroni sau goluri) formate prin excitarea acestuia.

Sunt cunoscute procedee bazate pe obținerea unor compoziții de acoperire de tip nanosol prin hidroliza unor alcoxizi de titan în mediu apos-alcoolic și la pH acid, urmată de aplicarea acestuia pe suportul textil prin impregnare urmată de uscare (**US 2005/0260455**). Procedeele conduc la obținerea de acoperiri cu activitate fotocatalitică limitată, din cauza gradului mic de cristalinitate al fotocatalizatorului în condițiile de preparare menționate.

Există și procedee de obținere a unor acoperiri de tip polisiloxanic ce conțin fotocatalizatorul de tip oxidic în forma cristalină convenabilă, ce se pot aplica pe fibrele textile ca suspensie alcalină prin metode cunoscute de pulverizare sau impregnare (**US 2016/0040353**). În acest caz acoperirile obținute au adezivitate scăzută la suportul textil și rezistențe mici la spălare și frecare precum și o rigiditate foarte mare.

De asemenea, sunt cunoscute procedee bazate pe compoziții cu lianți poliacrilsiloxanici în care se înglobează fotocatalizatorul ce se depun prin imprimare, pulverizare sau impregnare pe suporturi poliesterice, după care se supun termofixării în scopul creșterii adezivității acoperirii (**US 7592048**). Într-o altă variantă se utilizează nanostructuri (nanotuburi sau nanofire) de dioxid de titan împreună cu nanoparticule fără proprietăți fotocatalitice și cu lianți polianionici și policationici ce se depun în straturi succesive prin impregnare sau pulverizare pe țesături textile (**US 9441324**). În ambele cazuri procedeele conduc la obținerea unor acoperiri cu durabilitate scăzută din cauza degradării liantului prin procese fotocatalitice.

Pentru aplicarea pe țesături de fibră de sticlă se cunoaște obținerea unor compoziții de acoperire de tip polisiloxanic, în care generarea dioxidului de titan se face prin procese sol-gel din alcoxizi de titan, în prezența unui agent de suprafață, urmată de aplicarea acestuia prin pulverizare, urmată de tratament termic la temperatură ridicată, ceea ce

conduce la obținerea ulterioară a unei cristalinități corespunzătoare a fotocatalizatorului, cu efect pozitiv asupra activității fotocatalitice (EP 1008565). Se cunoaște și un alt tip de compoziție ce conține drept liant silicatul de sodiu și ca material fotocatalitic dioxidul de titan cristalin, ce se aplică prin pulverizare pe același tip de suport (RO 128097). Dezavantajele în cazul acestor procedee sunt legate de necesitatea activării suportului în mediu puternic alcalin și tratament termic ulterior la temperatură mare.

Tot pentru obținerea unor acoperiri fotocatalitice prin pulverizare sau impregnare pe țesături de fibră de sticlă, se cunoaște un procedeu în care incorporarea dioxidului de titan cristalizat în materialul filmogen ce conține rășini ureo- sau fenol-formaldehidice se face în prezența unor promotori de adezivitate de tipul unor aluminosilicați și fosfați și a unor alcoxisilani bifuncționali (US 7786033).

Toate procedeele menționate prezintă o serie de dezavantaje legate de faptul că acoperirile rezultate sunt rigide, adezivitatea pe suprafață este relativ mică, substratul pe care se aplică sau liantul sunt supuse fotodegradării și tratamentul termic necesar ulterior nu se poate aplica în cazul materialelor textile naturale sau sintetice organice din cauza stabilității chimice și termice limitate a acestora.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor și a rapoartelor dintre acestea, precum și a condițiilor de lucru care să asigure obținerea printr-un procedeu simplu, economic și reproductibil calitativ a unor acoperiri fotocatalitice prin impregnare-termofixare, pe fibre naturale sau sintetice, ca atare sau în amestec, utilizând dioxid de titan nanometric dispersat într-o matrice polimerică hibridă de silice modificată cu resturi organice, generată pe suprafața suportului textil prin procese sol-gel, acoperirile obținute având rezistență termică și fotochimică ridicată, stabilitate mecanică și chimică corespunzătoare, activitate fotocatalitică adecvată în condiții de iluminare scăzută, inclusiv în spații interioare și păstrând în anumite limite proprietățile inițiale ale fibrelor textile.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că materialele textile se supun funcționalizării prin impregnare cu o flotă care conține 10...50% tetraetilortosilicat, 1...20% agent de ancorare bifuncțional, 5...30% solvent, 1...15% solvent auxiliar, 0,5...5% fotocatalizator, 1...20% agent de modificare, 0,01...0,5% catalizator acid, 0,1...5% accelerator de polimerizare și 5...35% apă, gradul de preluare fiind de 50...100%, urmată de uscare la temperatura de 20...30°C și de termofixare la temperatura de 100...130°C, timp de 30...90 min.

Agentul de ancorare bifuncțional poate fi ales dintre : 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 3-glicidoxipropiltriethoxisilan, 3-aminopropiltriethoxisilan, 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilan și alții.

Solventul poate fi ales dintre : metanol, etanol, 2-propanol, 1,2-etandiol, propan-1,2-diol, propan-1,2,3-triol și alții.

Solventul auxiliar poate fi ales dintre : dietileter, 1,4-dioxan, tetrahidrofuran, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 1,2-dietoxietan, 1,2-dimetoxietan, 1,2-dibutoxietan și alții.

Fotocatalizatorul poate fi ales dintre : dioxid de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acesteia cu 1...30% rutil, ca atare sau dopat cu metale (Fe, Co, Ni, Cu, Ag) sau nemetale (B, C, N, S), având particule cu diametrul de 1...100 nm și o suprafață specifică de 25...100 m²/g (măsurată prin metoda BET).

Agentul de modificare poate fi ales dintre : bis(1,2-epoxipropileter)etandiol, 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propan, 1,3-bis(2,3-epoxipropoxi)benzen, tris(2,3-epoxipropil)izocianurat, glicidilmetacrilat și alții.

Catalizatorul acid poate fi ales dintre : acid clorhidric, acid azotic, acid sulfuric, acid fosforic, acid benzensulfonic, acid 4-toluensulfonic, acid acetic, acid formic, acid tricloracetic și alții.

Acceleratorul de polimerizare poate fi ales dintre : imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol și alții.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje :

- materialele textile fotocatalitice obținute au efect repelent pentru murdărie, contribuie la îmbunătățirea calității aerului prin fotodescompunerea contaminanților cu efect odorizant și manifestă și efect antimicrobian contribuind la obținerea de suprafețe sterile prin efect fotocatalitic;
- acoperirile obținute au rezistențe fizico-chimice, fotochimice și termice foarte bune și o durabilitate mare;
- activitatea fotocatalitică a acoperirilor este ridicată chiar în condițiile de iluminare scăzută din spațiile interioare și se menține un timp suficient de lung;
- substratul textil nu este afectat decât în mică măsură prin efect fotocatalitic, fără a produce modificări semnificative ale proprietăților un timp îndelungat;
- în urma aplicării acoperirilor pe materialele textile nu rezultă ape reziduale sau deșeuri care să necesite cheltuieli pentru epurare sau decontaminare.

Se prezintă în continuare patru exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1. O țesătură din fibre celulozice de 10 g, se impregnează cu 22 g flotă care conține 3,7 g tetraetilortosilicat, 4,3 g 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 4,3 g etanol, 2,1 g 2-propanol, 3,3 g tetrahidrofuran, 1,1 g dioxid de titan (80% anatas - 20% rutil, diametrul particulei - 20 nm, suprafața specifică – 50 m²/g), 1 g tris(2,3-epoxipropil)izocianurat, 0,05 g acid clorhidric, 0,1 g 1-metilimidazol și 0,8 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 100%, se usucă la temperatura de 20...30°C și se termofixează o oră la 120°C.

Exemplul 2. O țesătură din fibre proteice de 10 g, se impregnează cu 28 g flotă care conține 7,4 g tetraetilortosilicat, 5,6 g 3-aminopropiltriethoxisilan, 3,1 g etanol, 2,7 g 2-propanol, 3,3 g tetrahidrofuran, 0,6 g dioxid de titan (100% anatas, diametrul particulei - 10 nm, suprafața specifică – 80 m²/g), 2,8 g 1,3-bis(2,3-epoxipropoxi)benzen, 0,05 g acid azotic, 0,1 g 1-metilimidazol și 2,35 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 100%, se usucă la temperatura de 20...30°C și se termofixează o oră la 110°C.

Exemplul 3. O țesătură din fibre poliesterice de 10 g, se impregnează cu 30 g flotă care conține 12,5 g tetraetilortosilicat, 4,1 g 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 4,7 g 2-propanol, 3,6 g 1,4-dioxan, 0,8 g dioxid de titan (100% anatas, diametrul particulei - 50 nm, suprafața specifică – 35 m²/g), 2,5 g bis(1,2-epoxipropileter)etandiol, 0,08 g acid acetic, 0,2 g 2-etil-4-metilimidazol și 1,52 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 60%, se usucă la temperatura de 20...30°C și se termofixează o oră la 120°C.

Exemplul 4. O țesătură de amestec din fibre poliesterice și fibre celulozice (PES/Bbc – 67/33) de 20 g, se impregnează cu 50 g flotă care conține 22,5 g tetraetilortosilicat, 6,8 g 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilan, 5,5 g metanol, 4,8 g 2-metoxietanol, 1,1 g dioxid de titan (70% anatas - 30% rutil, diametrul particulei - 25 nm, suprafața specifică – 65 m²/g), 5 g bis(1,2-epoxipropileter)etandiol, 0,1 g acid tricloracetic, 0,2 g 2-metilimidazol și 4 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 60%, se usucă la temperatura de 20...30°C și se termofixează o oră la 120°C.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de funcționalizare a materialelor textile din fibre naturale și sintetice, ca atare sau în amestec, utilizând materiale filmogene hibride fotocatalitice constând în impregnare, uscare, termofixare, **caracterizat prin aceea că** materialele textile se supun funcționalizării prin impregnare cu o flotă care conține 10...50% tetraetilortosilicat, 1...20% agent de ancorare bifuncțional, 5...30% solvent, 1...15% solvent auxiliar, 0,5...5% fotocatalizator, 1...20% agent de modificare, 0,01...0,5% catalizator acid, 0,1...5% accelerator de polimerizare și 5...35% apă, gradul de preluare fiind de 50...100%, după care suportul textil impregnat se usucă la temperatura de 20...30°C și se termofixează la temperatura de 100...130°C, timp de 30...90 min.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de ancorare bifuncțional este ales dintre : 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 3-glicidoxipropiltriethoxisilan, 3-aminopropiltriethoxisilan, 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilan.
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul este ales dintre: metanol, etanol, 2-propanol, 1,2-etandiol, propan-1,2-diol, propan-1,2,3-triol.
4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul auxiliar este ales dintre : dietileter, 1,4-dioxan, tetrahidrofuran, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 1,2-dietoxietan, 1,2-dimetoxietan, 1,2-dibutoxietan.
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fotocatalizatorul este dioxidul de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acesteia cu 1...30% rutil, ca atare sau dopat cu metale sau nemetale, având particule cu diametrul cuprins între 1...100 nm și o suprafață specifică de 25...100 m²/g (măsurată prin metoda BET).
6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de modificare este ales dintre : bis(1,2-epoxipropileter)etandiol, 2,2-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propan, 1,3-bis(2,3-epoxipropoxi)benzen, tris(2,3-epoxipropil) izocianurat, glicidilmetacrilat.
7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alegerea catalizatorului acid se face dintre : acid clorhidric, acid azotic, acid sulfuric, acid fosforic, acid benzensulfonic, acid 4-toluensulfonic, acid acetic, acid formic, acid tricloracetic.
8. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** acceleratorul de polimerizare se alege dintre : imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol.