



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2022** BOPI nr. **5/2022**

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

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

(72) Inventatori:  
• **RĂDIȚOIU VALENTIN,  
STR.PÊTRE 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.PÊTRE 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 2006/0070551 A1; US 20160040353 A1**

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



# RO 133148 B1

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

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

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

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

28           Pentru aplicarea pe țesături de fibră de sticlă se cunoaște obținerea unor compoziții  
29 de acoperire de tip polisiloxanic, în care generarea dioxidului de titan se face prin procese  
30 sol-gel din alcoxizi de titan, în prezența unui agent de suprafață, urmată de aplicarea  
31 acestuia prin pulverizare, urmată de tratament termic la temperatură ridicată, ceea ce  
32 conduce la obținerea ulterioară a unei cristalinități corespunzătoare a fotocatalizatorului, cu  
33 efect pozitiv asupra activității fotocatalitice, ca în **EP 1008565**. Brevetul **RO 128097** se referă  
34 la un alt tip de compoziție ce conține drept liant silicatul de sodiu și ca material fotocatalitic  
35 dioxidul de titan cristalin, ce se aplică prin pulverizare pe același tip de suport. Dezavantajele  
36 în cazul acestor procedee sunt legate de necesitatea activării suportului în mediu puternic  
37 alcalin și tratament termic ulterior la temperatură mare.

38           Tot pentru obținerea unor acoperiri fotocatalitice prin pulverizare sau impregnare pe  
39 țesături de fibră de sticlă, se cunoaște din **US 7786033** un procedeu în care încorporarea  
40 dioxidului de titan cristalizat în materialul filmogen ce conține rășini ureo- sau fenol-  
41 formaldehidice se face în prezența unor promotori de adhezivitate de tipul unor aluminosilcați  
42 și fosfați și a unor alcoxisilani bifuncționali.

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

# RO 133148 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum a fost definită în descriere, constă în stabilirea componentelor și a rapoartelor de asociere ale acestora, precum și asocierea cu etapele de procedeu și condițiile de lucru pentru obținerea unor acoperiri fotocatalitice prin impregnare-termofixare pe fibre naturale sau sintetice cu proprietăți îmbunătățite.	1 3
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% accelerador 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.	5 7 9 11
Agentul de ancorare bifuncțional poate fi ales dintre: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 3-glicidoxipropiltriethoxisilan, 3-aminopropiltriethoxisilan, 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilan și alții.	13
Solventul poate fi ales dintre: metanol, etanol, 2-propanol, 1,2-etandiol, propan-1,2-diol, propan-1,2,3-triol și alții.	15
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.	17 19
Fotocatalizatorul poate fi ales dintre: dioxid de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acestora 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 m <sup>2</sup> /g (măsurată prin metoda BET).	21 23
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.	25
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.	27 29
Acceleratorul de polimerizare poate fi ales dintre: imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol și alții.	31
Procedeul conform invenției este simplu, economic și reproductibil calitativ și permite obținerea 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	33 35 37 39
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;	41 43
- acoperirile obținute au rezistențe fizico-chimice, fotochimice și termice foarte bune și o durabilitate mare;	45
- activitatea fotocatalitică a acoperirilor este ridicată chiar în condițiile de iluminare scăzută din spațiile interioare și se menține un timp suficient de lung;	47

# RO 133148 B1

1 - substratul textil nu este afectat decât în mică măsură prin efect fotocatalitic, fără a produce modificări semnificative ale proprietăților un timp îndelungat;

3 - în urma aplicării acoperirilor pe materialele textile nu rezultă ape reziduale sau deșeuri care să necesite cheltuieli pentru epurare sau decontaminare.

5 Se prezintă în continuare patru exemple de realizare a invenției:

## Exemplul 1

7 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,  
9 3,3 g tetrahidrofuran, 1,1 g dioxid de titan (80% anatas - 20% rutil, diametrul particulei -  
20 nm, suprafața specifică - 50 m<sup>2</sup>/g), 1 g tris(2,3-epoxipropil)izocianurat, 0,05 g acid  
11 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.

## 13 Exemplul 2

O țesătură din fibre proteice de 10 g, se impregnează cu 28 g flotă care conține 7,4 g  
15 tetraetilortosilicat, 5,6 g 3-aminopropiltriethoxisilan, 3,1 g etanol, 2,7 g 2-propanol, 3,3 g tetra-  
hidrofuran, 0,6 g dioxid de titan (100% anatas, diametrul particulei -10 nm, suprafața speci-  
17 fică - 80 m<sup>2</sup>/g), 2,8 g 1,3-bis(2,3-epoxipropoxi)benzen, 0,05 g acid azotic, 0,1 g 1-metilimida-  
zol și 2,35 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 100%, se usucă la  
19 temperatura de 20...30°C și se termofixează o oră la 110°C.

## Exemplul 3

21 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-  
23 dioxan, 0,8 g dioxid de titan (100% anatas, diametrul particulei - 50 nm, suprafața specifică -  
35 m<sup>2</sup>/g), 2,5 g bis(1,2-epoxipropileter)etandiol, 0,08 g acid acetic, 0,2 g 2-etil-4-metilimidazol  
25 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.

## 27 Exemplul 4

O țesătură de amestec din fibre poliesterice și fibre celulozice (PES/Bbc - 67/33) de  
29 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  
31 (70% anatas - 30% rutil, diametrul particulei - 25 nm, suprafața specifică - 65 m<sup>2</sup>/g), 5 g  
bis(1,2-epoxipropileter)etandiol, 0,1 g acid tricloracetic, 0,2 g 2-metilimidazol și 4 g apă, se  
33 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.

# RO 133148 B1

## 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. 1
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
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. 5
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. 7
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, fotocatalizatorul este dioxidul de titan în forma cristalină anatas sau amestecuri ale acestuia 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 m<sup>2</sup>/g, măsurată prin metoda BET. 9
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. 11
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. 13
8. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, acceleratorul de polimerizare se alege dintre: imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol. 15



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 242/2022