



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00227

(22) Data de depozit: 28/04/2020

(41) Data publicării cererii:
30/10/2020 BOPI nr. 10/2020

(71) Solicitant:
• STIMPEX S.A., STR.NICOLAE TECLU
NR.46-48, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• CĂLINESCU IOAN, STR.GHIRLANDEI
NR.38, BL.D 1, SC.C, PARTER, AP.21,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• VÎNĂTORU MIRCEA, ALEEA MOINEȘTI
NR. 3, BL. 18, SC. 1, AP. 3, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• MASON TIMOTHY JAMES,
17 WOODCOTE AVENUE, KENILWORTH,
CV8 1BH, GB;
• STOENESCU GHEORGHE,
STR. ALUNIȘULUI NR. 180 BL. 1 SC. 6
AP. 161 SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35
alin. (20) din HG nr. 547/2008

(54) PROCEDU ȘI INSTALAȚIE PENTRU OBTINEREA
DE MATERIALE TEXTILE CU PROPRIETĂȚI
ANTIMICROBIENE, ANTIFUNGICE ȘI ANTIVIRALE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și o instalație pentru obținerea de materiale textile (MT) cu proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale. Procedul, conform invenției, implică următoarele etape care pot fi realizate într-o singură instalație MT cu soluția de precursori, descompunerea termică a acestora cu formarea de nanoparticule de oxizi metalici, clătirea MT pentru îndepărtarea compușilor chimici reziduali și uscarea. Instalația, conform invenției, cuprinde o mașină de spălat (1) cu capacitate de uscare comandată de un calculator (2) printr-un modul Arduino conectat la senzorii și organele de execuție ale mașinii, instalația cuprinzând suplimentar o pompă de evacuare (5), un filtru de scame (6), niște electrovalve (7-10), o pompă de alimentare (4), un vas cu soluție proaspătă (3) și un vas cu soluție uzată (11), mașina fiind alimentată cu apă de la o rețea (13) prin intermediul electrovalvei (8) sau cu o soluție cu precursori din vasul (3), evacuarea mașinii fiind realizată cu pompa (5) prin filtrul de scame (6), apele uzate (12) prin electrovalva (10), iar soluția chimică uzată prin electrovalva (9) în vasul colector (11).

Revendicări inițiale: 8
Revendicări amendate: 8
Figuri: 3

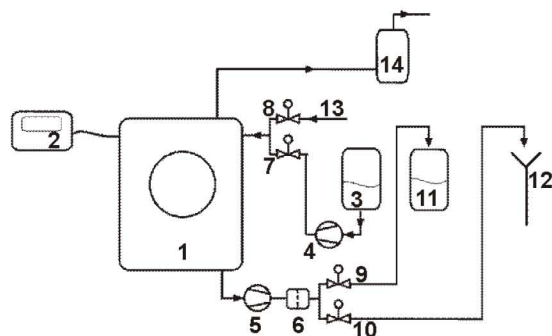


Fig. 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2020 00 227
Data depozit ..2.8..04..2020..

63

DESCRIERE

Procedeu și instalație pentru obținerea de materiale textile cu proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale

Invenția se referă la un procedeu și instalație pentru impregnarea țesăturilor, din fibre naturale sau cu cel puțin 40% fibre naturale în conținut, cu nanoparticule de oxizi metalici în vederea conferirii de proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale. Impregnarea țesăturilor poate fi realizată cu nanoparticule de oxizi metalici (cupru, și/sau zinc).

Stadiul cunoașterii în domeniu

Materialele textile cu efect antimicrobian, antiviral și antifungic au făcut obiectul a numeroase studii. Astfel, relativ recent un proiect European – SONO [["https://cordis.europa.eu/project/id/228730/reporting"](https://cordis.europa.eu/project/id/228730/reporting)], a avut drept scop punerea la punct a unei tehnologii de fabricare materiale textile impregnate cu oxizi metalici ai metalelor în special divalente, respectiv: cupru și zinc. Infecțiile dobândite în spital (infecții nosocomiale) reprezintă o problemă majoră în sistemul de sănătate nu numai european ci și mondial.

O estimare recentă arată că în Europa între 5 și 20% din pacienții internați în spitale sunt afectați de infecțiile dobândite în spitale, adică 7.5 milioane pacienți în fiecare an [Andersen, "Prevention and Control of Infections in Hospitals" (2019)].

Recent, o nouă tehnologie având același scop, și anume inserarea de nanoparticule de oxizi metalici în structura intimă a firelor ce alcătuiesc țesăturile textile, în special cele cu 100% sau cel puțin 40% fibre naturale (nanoparticulele au afinitate mai mare pentru fibrele naturale) a fost brevetată de un colectiv de la Coventry University din Anglia [Vinatoru, Mason and Beddow, "Method for Producing Antimicrobial Yarns and Fabrics by Nanoparticle Impregnation" *World Intellectual Property Organization* (2016) WO 2016/087864].

Activitatea antimicrobiană a nanoparticulelor de oxid de cupru în sine, dar și celor impregnate în materiale textile, a fost dovedită în numeroase publicații științifice și brevete de invenție [Abramov, Gedanken, Koltypin, Perkas, Perelshtein, Joyce and Mason, "Pilot scale sonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics" *Surface and Coatings Technology* (2009) 204: 718-722, Anita, Ramachandran, Rajendran, Koushik and Mahalakshmi, "A study of the antimicrobial property of encapsulated copper oxide nanoparticles on cotton fabric" *Textile Research Journal* (2011) 81: 1081-1088, Ahamed, Alhadlaq, Khan, Karuppiah and Al-Dhabi, "Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles" *Journal of Nanomaterials* (2014) 2014, Nakano, Sato, Kusaka, Kasamatsu, Sasaki and Fukushi, "Antiviral material, antiviral film, antiviral fiber, and antiviral product" (2014) US20120201861, Meghana, Kabra, Chakraborty and Padmavathy, "Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles" *RSC Advances* (2015) 5: 12293-12299, Minoshima, Lu, Kimura,

Nakano, Ishiguro, Kubota, Hashimoto and Sunada, "Comparison of the antiviral effect of solid-state copper and silver compounds" *Journal of Hazardous Materials* (2016) 312: 1-7]. Și activitatea antivirală a nanoparticulelor de oxid de cupru a fost investigată [Nakano, Sato, Kusaka, Kasamatsu, Sasaki and Fukushi, "Antiviral material, antiviral film, antiviral fiber, and antiviral product" (2014) US20120201861, Minoshima, Lu, Kimura, Nakano, Ishiguro, Kubota, Hashimoto and Sunada, "Comparison of the antiviral effect of solid-state copper and silver compounds" *Journal of Hazardous Materials* (2016) 312: 1-7]. Pe de altă parte și cupru metalic sub formă de nanoparticule are proprietăți antimicrobiene și antivirale [Borkow, Okon-Levy and Gabbay, "Copper oxide impregnated wound dressing: Biocidal and safety studies" *Wounds* (2010) 22: 301-310, Borkow, Zhou, Page and Gabbay, "A novel anti-influenza copper oxide containing respiratory face mask" *PLoS ONE* (2010) 5]. Forma metalică și ionică a cuprului, nanoparticulele de oxid de zinc, produc radicali hidroxil (HO^\bullet , sub formă de specie de oxigen reactiv) care deteriorează proteinele esențiale și ADN-ul [Hajipour, Fromm, Akbar Ashkarran, Jimenez de Aberasturi, Larramendi, Rojo, Serpooshan, Parak and Mahmoudi, "Antibacterial properties of nanoparticles" *Trends in Biotechnology* (2012) 30: 499-511]. Cupru este cunoscut din antichitate ca metal cu proprietăți biocide [Borkow and Gabbay, "Copper, an ancient remedy returning to fight microbial, fungal and viral infections" *Current Chemical Biology* (2009) 3: 272-278]. În Egiptul antic (2000 i.e.n.), cupru a fost folosit să sterilizeze apa și rănilor (este încă folosit în medicina veterinară [Krahwinkel and Boothe Jr, "Topical and Systemic Medications for Wounds" *Veterinary Clinics of North America - Small Animal Practice* (2006) 36: 739-757]). În Grecia antică în timpul lui Hipocrate (400 i.e.n.) se prescria cupru pentru boli pulmonare și pentru purificarea apei [Borrow and Gabbay, "Putting copper into action: Copper-impregnated products with potent biocidal activities" *FASEB Journal* (2004) 18: 1728-1730, Borkow and Gabbay, "Copper, an ancient remedy returning to fight microbial, fungal and viral infections" *Current Chemical Biology* (2009) 3: 272-278].

Este cunoscută toxicitatea nanoparticulelor de oxizi metalici (CuO , NiO , ZnO , și Sb_2O_3) împotriva a o serie de microbi, cum ar fi: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* și *Streptococcus aureus* [Baek and An, "Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO , NiO , ZnO , and Sb_2O_3) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus*" *Science of The Total Environment* (2011) 409: 1603-1608]. Impregnarea nanoparticulelor de cupru sau oxid de cupru (cât și altor metale cum ar fi argintul, sau oxizi metalici – ZnO , MgO , TiO_2 , etc.) în materiale textile conferă acestora proprietăți bactericide și virucide, protejând astfel persoanele ce le poartă de contaminarea cu bacterii și/sau viruși. De exemplu, în literatură se demonstrează că o mască de față impregnată cu oxid de cupru (mască cu filtru cu eficiența de 95% la particule de 0,3 microni) îi conferă proprietăți puternic biocide antigripale fără a-și modifica proprietățile fizice de barieră la 0,3 microni [Borkow, Zhou, Page and Gabbay, "A novel anti-influenza copper oxide containing respiratory face mask" *PLoS ONE* (2010) 5].

Inactivarea virusilor și microbilor în lichidele contaminate este foarte importantă și în acest sens, cupru are un puternic potențial virucid [Borkow, Sidwell, Smee, Barnard, Morrey, Lara-Villegas, Shemer-Avni and Gabbay, "Neutralizing viruses in suspensions by copper oxide-based filters" *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* (2007) 51: 2605-2607], iar neutralizarea infecțiilor virale bronșitice, poliovirus, virusul imunodeficienței umane tip 1 (HIV-1) și a altor virusi (virusi cu AND sau ARN cu catenă unică sau dublă) a fost de asemenea raportată în literatură [Borkow and Gabbay, "Copper as a biocidal tool" *Current Medicinal Chemistry* (2005) 12: 2163-2175].

Invenția de față se referă la un procedeu și instalație capabilă să insereze nanoparticule de oxizi metalici în materiale textile, cu un conținut minim de 40% fibre naturale (bumbac, cânepa, in, etc.), ce pot fi folosite apoi pentru confecționarea de materiale de protecție, cum ar fi : combinezoane, lenjerie de corp, mănuși pentru personalul medical, militar sau populație (în cazuri de pandemii de origine virală sau microbiană).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu și a unei instalații corespunzătoare care permite impregnarea țesăturilor cu nanoparticule de oxizi metalici pentru conferirea de proprietăți antimicrobiene și antivirale. Procedeu implică o serie de etape care pot fi realizate într-o mașină de spălat al cărui program de funcționare este special adaptat acestui scop.

Se prezintă în continuare date și exemple de realizare a invenției în legătură cu figurile 1, 2 și 3.

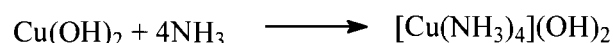
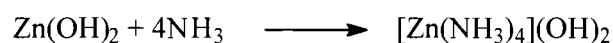
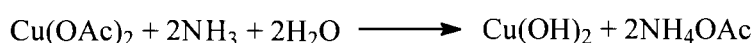
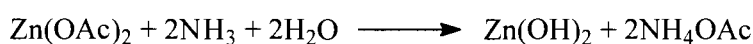
Descrierea procedurii pentru obținerea de materiale textile cu proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale.

Figura 1 prezintă schema de operații implicate în procedeu de obținere a materialelor textile impregnate cu oxizi metalici.

Materialele textile cele mai potrivite pentru a fi impregnate sunt cele din fibre naturale (bumbac, in, cânepa, lână, etc.) sau cu un conținut minim de 40% fibre naturale, țesute, tricotate, etc., cu o densitate de 10-200 g/mp. Pe aceste materiale nanoparticulele de oxizi metalici se fixează bine și sunt stabile în cazul spălării blânde (temperatura maximă 40 °C, cu detergenți ce au pH neutru).

Dintre nanoparticulele de oxizi metalici cele mai active sunt cele de cupru și zinc, iar precursorii de la care se pleacă sunt săruri solubile în apă de tipul acetati, cloruri, sulfați, etc.

Soluția de precursor va fi obținută prin reacția dintre sarea solubilă și o soluție de amoniac pentru obținerea de complecși amoniacali:



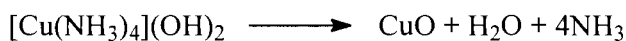
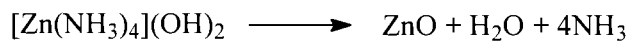
Soluția de precursor poate conține doar un singur complex amoniacal de cupru sau de zinc sau un amestec al lor, într-un raport molar ce poate varia după cerința medicală. Concentrația soluției va fi între 20 g/L până la 80 g/L iar volumul și concentrația soluției vor fi corelate cu masa materialului textil ce urmează a fi impregnat astfel încât concentrația de oxizi metalici conținuți în materialul impregnat final să fie cuprinsă între 0,5% și 1,5% față de greutatea materialului textil.

Soluția de precursor se prepara chiar înainte de impregnare și se păstrează la o temperatură de 20 – 30°C. Impregnarea are loc la o temperatură de 20–30°C, prin punerea în contact a materialului textil și a soluției în echipamentul special destinat acestei operațiuni (descriș în figura 2) pentru un interval de timp cuprins între 30 și 120 minute.

După impregnare materialul textil se stoarce parțial rezultând un material textil umed, ce conține soluția de precursor de complex amoniacal, atât pe suprafața cât și în structura intimă a fibrei din care este făcută țesătura (tricotajul).

Soluția uzată de precursor este trimisă la analiză pentru determinarea concentrației de săruri metalice și de amoniac și este refolosită, după corectarea concentrației, pentru obținerea unei noi soluții de precursor utilizabilă într-un nou ciclu de operare.

Materialul umed este supus operației de uscare, la o temperatură de 80–100 °C, timp de minim 45 minute, pentru descompunerea precursorului de hidroxid amoniacal și formarea de nanoparticule de oxizii metalici:



Amoniacul format este captat și neutralizat într-un scrubber, apele rezultate fiind evacuate la canal, având o încărcătură de săruri redusă.

Materialul textil impregnat este în continuare supus operației de clătire pentru îndepărtarea urmelor de compuși chimici ce nu au reacționat și a nanoparticulelor ce sunt doar pe suprafața acestuia și au o aderență scăzută la materialul textil.

Operația de clătire se realizează în același echipament cu o cantitate de apă în raport (L soluție la kg material textil uscat) de minim 4:1. Timp de clătire 20–30 minute.

După clătire are loc stoarcerea cu evacuarea unei soluții reziduale cu concentrație mică de compuși chimici ce este evacuată la canal, sub formă de apă uzată.

Materialul textil stors este supus ultimei operații de uscare, care poate avea loc în același echipament, prin încălzire la 80–100 °C sau în afara echipamentului, într-o cameră de uscare.

Descrierea instalației pentru obținerea de materiale textile cu proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale

Figura 2 reprezintă schița instalației de impregnare a țesăturilor cu nanoparticule metalice sau de oxizi metalici pentru conferirea de proprietăți antimicrobiene și antivirale. Aceasta instalație se bazează pe o mașină de spălat cu capacitate de uscare (1), modificată corespunzător. Adăptările constau în înlocuirea întregii părți de comandă cu un modul Arduino care prin intermediul unei interfețe este conectat la senzorii și la organele de execuție ale mașinii dar și la un computer (2) printr-o interfață serială. Pentru conducerea procesului a fost conceput un program în Labview, care comandă mașina prin intermediul modulului Arduino pentru a executa etapele procesului. În afara mașini de spălat au mai fost instalate câteva componente: pompa de evacuare (5), filtru de scame (6) electrovalvele 7, 8, 9, 10, pompa de alimentare (4) și vasele cu soluții (3) și (11). Mașina este conectată la rețeaua de apă (13), la colectorul de apa uzata (12) și la scruberul (14) pentru reținerea vaporilor de amoniac.

Mașina se alimentează cu apă de la rețea (13) prin intermediul electrovalvei (8) sau cu o soluție cu precursorii gata preparați și stocați în vasul (3), cu ajutorul pompei (4) prin electrovalva (7). Din mașină se evacuează cu ajutorul pompei (5), prin filtru (6) apele uzate (12) prin electrovalva (10); soluția chimică uzată, prin electrovalva (9) în vasul colector (11) și vaporii de amoniac prin scruberul (14).

Procedeul pentru impregnarea țesăturilor cu nanoparticule de oxizi metalici, conform invenției, cuprinde următoarele etape:

Etapa 1: în vasul (3) se pregătește soluția de impregnare, funcție de cantitatea de material textil ce este introdusă în mașină, se are în vedere un raport între materialul textil (kg) și volumul de soluție (L) cuprins între 1:24 și 1:2. Temperatura soluției în vasul (3) va fi de 20 – 30 °C.

Etapa 2: Impregnarea țesăturilor se realizează prin punerea în contact a acestora cu soluția pregătită și stocată în vasul (3), în etapa 1.

Programul din computerul (2) va controla funcționarea mașinii în această etapă prin următoarele variabile:

- T1 – timpul de alimentare a soluției din vasul (3) – 5 minute sau mai mult
- T2 – timpul de antrenare al cuvei în mod de funcționare pregătitoare: motorul de antrenare funcționează 5s ON spre dreapta; 10 s OFF; 5 s ON spre stânga, la turația R1 – 2 minute sau mai mult;
- R1 – turație motor antrenare cuva pentru funcționarea pregătitoare, pentru impregnare și pentru pregătire centrifugare – cuprins între 20 și 50 RPM
- T3 – timpul de antrenare a cuvei în mod de funcționare impregnare, motorul de antrenare funcționează 20 s ON dreapta; 5 s OFF; 20 s ON stânga, la turația R1 – 30 – 120 de minute;
- T4 – timpul de deschidere a electrovalvei (9) și al pompei de evacuare (5) – 7 minute sau mai mult;

- T5 – timp de antrenare a cuvei în mod de funcționare stoarcere parțială, motorul de antrenare a cuvei funcționează la jumătate din turația maximă (500-700 RPM) – 1–3 minute.

Mașina va executa programat următoarea secvență de operații, după alimentarea materialelor textile și închiderea hubloului:

- Blocare hublou
- Alimentează soluția din vasul exterior: se pornește pompa de alimentare (4) și electrovalva (7) pentru timpul T1;
- Pornește motorul de antrenare a cuvei în regim funcționare pregătitoare pentru timpul T2, la turația R1;
- Pornește motorul de antrenare a cuvei în regim de funcționare impregnare pentru timpul T3 la turația R1;
- Se evacuează soluția în vasul de colectare exterior (11), se deschide electrovalva (9) și se pornește pompa de evacuare (5) pentru timpul T4;
- În acest timp mașina face pregătirea pentru centrifugare prin pornirea motorului de antrenare a cuvei în regim de funcționare pregătitor pentru timpul T4;
- Pornește motorul de antrenare a cuvei la jumătate din turația maximă pentru timpul T5.

Etapa 3: Uscarea materialului textil cu formarea NP de oxizi metalici datorită descompunerii precursorilor.

Programul din computerul (2) va controla funcționarea mașinii în această etapă prin următoarele variabile:

- R2 – turație motor antrenare cuvă în regim de funcționare uscare, cuprins între 20 și 50 RPM;
- Temp 1 - temperatura aerului în uscător, 80-100 °C;
- T6 - timpul de uscare – 90 de minute sau mai mult;
- Temp 2 - temperatura la care se permite deschiderea ușii: 30-50 °C.

Mașina va executa programat următoarea secvență de operații:

- În tot timpul uscării motorul de antrenare a cuvei este pornit în mod de funcționare uscare, după secvența: 10 s dreapta 5 s OFF; 10 s stânga cu turația R2;
- Pornește ventilatorul de aer și rezistența de încălzire aer;
- Temperatura aerului se termostatează la valoarea Temp 1;
- Când se atinge această temperatură se pornește apa de răcire pe circuitul de condensare vapori, electrovalva de evacuare la canal (10) și pompa de evacuare (5), din acest moment se începe cronometrarea software a timpului de uscare T6;
- La expirarea timpului de uscare, se oprește încălzirea aerului, se închid electrovalva (8) – apa de răcire și electrovalva (10) de evacuare la canal și pompa de evacuare (5), rămâne doar

ventilatorul de aer și motorul de antrenare a cuvei care continua sa funcționeze până la scăderea temperaturii la valoarea Temp 2;

- Când temperatura în interiorul cuvei a scăzut la valoarea Temp 2 se permite deschiderea hubloului.

Etapa 4: Clătirea materialului textil, pentru îndepărtarea urmelor de compuși chimici care nu s-au fixat pe țesătura.

Programul din computerul (2) va controla funcționarea mașinii în aceasta etapa prin următoarele variabile:

- Temp 3 – temperatura apei din cuva de spălare: 20-30°C;
- T7 – timpul de antrenare al cuvei în mod de funcționare pregătitoare: motorul de antrenare funcționează 5s ON spre dreapta; 10 s OFF; 5 s ON spre stânga, la turația R3 – 2 minute sau mai mult;
- R3 – turație motor antrenare cuva pentru modurile de funcționare pregătitoare, impregnare și pregătire centrifugare - cuprins între 20 și 50 RPM
- T8 – timpul de antrenare a cuvei în mod de funcționare clătire: motorul de antrenare funcționează 20 s ON dreapta; 5 s OFF; 20 s ON stânga, la turația R3 – 10 de minute sau mai mult;
- T9 – timpul de deschidere a electrovalvei (10) și al pompei de evacuare (5) - 7 minute sau mai mult;
- T10 – timp stoarcere parțială, motorul de antrenare a cuvei funcționează la jumătate din turația maxima (500-700 RPM) – 1-5 minute
- T11 – timp de antrenare a cuvei în mod de funcționare stoarcere completa, motorul de antrenare a cuvei funcționează la turația maxima (1000-1400 RPM) – 1-5 minute

Mașina va executa programat următoarea secvență de operații:

- Alimentează apa de la rețea (13) prin deschiderea electrovalvei (8) până ce senzorul de presiune al mașinii dă semnalul de cuvă plină;
- Se verifică temperatura apei din cuva și dacă aceasta este mai mică decât Temp 3 se pornește încălzirea apei din cuva mașinii, încălzirea se va opri la atingerea temperaturii Temp 3, chiar dacă motorul de antrenare a cuvei funcționează;
- Pornește motorul de antrenare a cuvei pentru timpul T7 (funcționare pregătitoare) la turație R3
- Pornește motorul de antrenare a cuvei pentru timpul T8 (funcționare clătire) la turație R3;
- Se evacuează apa: se deschide electrovalva (10) și se pornește pompa de evacuare (5) către rețeaua de canalizare (12), pentru timpul T9;

- In acest interval de timp mașina face pregătirea pentru centrifugare: pornește motorul de antrenare a cuvei în regim de funcționare pregătitor;
- Pornește motorul de antrenare a cuvei în regim semicentrifugare, pentru timpul T10;
- Pornește motorul de antrenare a cuvei în regim centrifugare, pentru timpul T11;
- Se permite deschiderea hubloului, după 2 minute de la oprirea motorului de antrenare a cuvei.

Materialul textil se evacuează din mașină, se usucă natural și este gata pentru utilizare.

Etapa 5: Se controlează volumul soluției uzate din vasul (11) și după controlul concentrației precursorilor se decide dacă soluția va fi evacuată la ape uzate sau va fi reutilizată pentru prepararea unei noi șarje (prin ajustarea concentrației la valorile necesare) ce va fi încărcată în vasul (3).

Etapa 6: după fiecare ciclu de operații de impregnare-uscare-clătire se verifică filtrul (6) și se curată de scame.

Etapa 7: atunci când mașina se oprește din funcționare pentru o perioadă mai lungă de câteva ore se face curățarea mașinii pentru îndepărtarea urmelor de compuși chimici.

Programul din computerul (2) va controla funcționarea mașinii în această etapă prin următoarele variabile:

- Temp 4 – temperatura apei din cuva de spălare: 20-30°C;
- T12 - timpul de antrenare al cuvei în mod de funcționare curățare: motorul de antrenare funcționează 5s ON spre dreapta; 10 s OFF; 5 s ON spre stânga, la turația R4 – 5 minute sau mai mult;
- R4 - turație motor antrenare cuva pentru modurile de funcționare curățare și pentru pregătire centrifugare - cuprins între 20 și 50 RPM;
- T13 - timpul de deschidere a electrovalvei (10) și al pompei de evacuare (5) - 7 minute sau mai mult;
- T14 – timp de antrenare a cuvei în mod de funcționare pregătire centrifugare motorul de antrenare funcționează 5s ON spre dreapta; 10 s OFF; 5 s ON spre stânga , la turația R4 – 7 minute sau mai mult;
- T15 – timpul de antrenare a cuvei în mod de funcționare stoarcere parțială, motorul de antrenare a cuvei funcționează la jumătate din turația maximă (500-700 RPM) – 1-5 minute

Mașina va executa programat următoarea secvență de operații:

- Blocare hublou mașină;
- Alimentează apa de la rețea (13) prin deschiderea electrovalvei (8) până ce senzorul de presiune al mașinii dă semnal de cuvă plină;

- Se verifică temperatura apei din cuvă și dacă aceasta este mai mică decât Temp 4 se pornește încălzirea din cuva mașinii, încălzirea se va opri la atingerea temperaturii Temp 4, chiar dacă motorul de antrenare a cuvei funcționează;
- Pornește motorul de antrenare a cuvei pentru timpul T12 la turație R3;
- Se evacuează apa: se deschide electrovalva (10) și se pornește pompa de evacuare (5) către rețeaua de canalizare (12), pentru timpul T14;
- In acest interval de timp mașina face pregătirea pentru centrifugare: pornește motorul de antrenare a cuvei pentru timpul T14 la turație R3;
- Pornește motorul pentru timpul T15;
- Se permite deschiderea hubloului, după 2 minute de la oprirea motorului.

Procedeu și instalația aferentă conțin inovații structurale și funcționale față de alte procedee destinate impregnării materialelor textile în scopul obținerii de proprietăți antimicrobiene descrise în literatură. Caracterul inovativ al procedeuului (descriș în figura 1), constă în:

- Numărul redus de etape deoarece se folosește drept precursor o soluție de complecși metalici amoniacali, în alt procedeu descriș în brevetul [Vinatoru, Mason and Beddow, "Method for Producing Antimicrobial Yarns and Fabrics by Nanoparticle Impregnation" *World Intellectual Property Organization (2016) WO 2016/087864*] autorii folosesc o impregnare a materialului textil cu săruri metalice, în prezenta de ultrasunete și ulterior se adaugă amoniac gazos sau lichid pentru formarea complecșilor metalici amoniacali.
- Utilizarea drept solvent doar a apei, în alt procedeu descriș în brevetul [Gedanken, Nitzan, Perelshtein, Perkas and Applerot, "Sonochemical Coating of Textiles with Metal Oxide nanoparticles for Antmicrobal Fabrics" (2009) US 9315937] autorii folosesc drept solvent pentru soluția de precursor un amestec apă: etanol în raport 1:9, descompunerea precursorului cu formarea de nanoparticule se realizează cu ultrasunete iar în etapa de spălare folosesc etanol.
- Condițiile de realizare a procedeuului nu implică echipamente costisitoare (de tip aparatura cu ultrasunete).

Caracterul inovativ al echipamentului (descriș în figura 2), constă în:

- Permite realizarea tuturor etapelor procedeuului într-un singur echipament, toate celelalte procedee descriș în brevetele publicate referitoare la impregnarea țesăturilor cu nanoparticule de oxizi metalici [Gedanken, Nitzan, Perelshtein, Perkas and Applerot, "Sonochemical Coating of Textiles with Metal Oxide nanoparticles for Antmicrobal Fabrics" (2009) US 9315937, Vinatoru, Mason and Beddow, "Method for Producing Antimicrobial Yarns and Fabrics by Nanoparticle Impregnation" *World Intellectual*

Property Organization (2016) WO 2016/087864] sunt complexe și necesita mai multe echipamente distincte pentru realizarea diferitelor etape ale procesului.

- o Echipamentul este foarte flexibil, programul din computerul de comandă poate fi foarte ușor personalizat (prin modificarea parametrilor de lucru) astfel încât să se adapteze la materiale textile diferite și la încărcări cu nanoparticule diferite.

Prin utilizarea procedului și instalației aferente pentru impregnarea materialelor textile cu nanoparticule în vederea obținerii de proprietăți antibacteriene, antifungice și antivirale se obțin următoarele avantaje comparativ cu celelalte procedee descrise în literatura:

- Numărul de etape este mic și ele pot fi realizate într-un singur echipament, ceea ce va asigura costuri scăzute cu echipamentul și cu operarea;
- Procedul este foarte flexibil, se pot alege combinații de parametrii de lucru foarte diferite ce se pot adapta la diverse tipuri de materiale textile și la diferite încărcări ale acestora cu nanoparticule;
- Nu se utilizează alți solvenți în afara apei iar compușii chimici utilizați (săruri de cupru și de zinc precum și soluție de amoniac) sunt ieftini ceea ce face ca și costurile implicate în obținerea materialelor textile impregnate să fie scăzute;
- Impregnarea țesăturilor textile cu nanoparticule de oxizi metalici este suficient de stabilă astfel încât materialele textile își păstrează proprietățile antimicrobiene și după un număr de spălări blânde, cu detergenți neutri.

Exemple de utilizare

Exemplul 1: Impregnarea seturilor de lenjerie de corp cu nanoparticule de oxizi metalici CuO și ZnO.

În vasul (3) se prepară, soluția de precursor (0,1 M) prin dizolvarea a 175,6 g acetat de zinc dihidrat, a 174,1 g acetat de cupru monohidrat, 680 mL soluție amoniac 24% și se completează cu apa până la 8L. Se urmărește ca temperatura apei de adăus să fie de aprox 25°C.

Se adaugă în mașina de spălat seturi de lenjerii de corp cu masa totală de 3000 g. Se pornește mașina de spălat (1) care va parcurge pe rând etapele: impregnare, uscare, clătire, uscare. Se colectează soluția uzată în vasul (11) și se trimite la analiză chimică pentru determinarea concentrației de cupru și de zinc și ajustarea concentrației pentru un nou ciclu.

Din materiale textile impregnate și uscate se preiau eșantioane pentru a le fi analizat chimic conținutul de cupru și de zinc și pentru a fi analizate la SEM.

Analizând imaginile din figura 3 obținute pe un echipament de difracție raze X cuplat cu microscopie electronică – Tescan Vega 3 LM, se observă că nanoparticulele de Zn și de Cu au o distribuție foarte uniformă, atât pe partea exterioară cât și pe partea interioară a materialului textil. Conținutul de oxizi

metalici, la suprafața materialului, se poate aprecia prin aceasta metodă din conținutul de metal care este pentru Zn cuprins între 1,51-1,38 % iar pentru de cupru între 0,96-0,85%.

Din analiza datelor prezentate în tabelul 1 se poate observa că valorile concentrațiilor de metale determinate prin analiza chimică sunt doar ușor mai mici decât cele apreciate prin difracție de raze X (care pot analiza doar suprafața) ceea ce înseamnă ca impregnarea s-a realizat bine și în profunzimea materialului textil.

În tabelul 2 sunt prezentate costurile cu reactivii și cu utilitățile pentru impregnarea a unui kg de material textil. Se poate observa ca aceste costuri sunt extrem de scăzute. Pentru 1 kg pânza, care înseamnă 6,7 m.p (echivalent a doua cearșafuri de pat sau a cinci seturi lenjerie corp: maieu și chilot) costurile sunt de doar 6,27 lei.

Tabel 1. Compoziția elementară la suprafața exterioară și interioară a materialului textil, în procente de greutate

Element	Lenjerie corp			Pânza bumbac	
	Analiza spectroscopica, SEM-EDX		Analiza chimica	Analiza spectroscopica, SEM-EDX	Analiza chimica
	Partea exterioara	Partea interioara			
Oxigen	49,665	49,989		55,573	
Azot	1,079	1,069		0,207	
Fluor	0,604	0,654			
Aur	0,764	0,798		0,896	
Zinc	1,511	1,387	1,3	0,719	0,65
Carbon	45,414	45,249		41,897	
Cupru	0,963	0,853	0,82	0,708	0,64

Tabel 2. Costuri cu reactivii necesari impregnării, în cazul impregnării cu nanoparticule de CuO și ZnO, cu o încărcare de câte 1% oxizi și al unui randament de utilizare a precursorilor de 75%

Consum specific	U.M.	Cost unitar, lei/U.M.	Consum specific, U.M. reactiv/kg textil	Cost/1 kg material textil
Acetat de cupru monohidrat	Kg	54,6	0,0365	2,0
Acetat de zinc dihidrat	Kg	42,0	0,0362	1,5
Soluție de amoniac, 25%	L	17,2	0,14	2,4
Apă	m.c.	4,7	0,008	0,00004
Curent electric	kwh	0,5	0,7	0,35
Cost total utilități și reactivi				6,27

Exemplul 2: Impregnarea țesăturilor din bumbac cu oxid de cupru. S-a utilizat o țesătură din bumbac cu greutatea specifică de 150g/m.p.

În vasul (3) se prepară, soluția de precursor (0,05M) prin dizolvarea a 87g acetat de cupru monohidrat și a 170 mL soluție 24% amoniac în 8L apa, la temperatura de 25°C.

Se adaugă în mașina de spălat (1) 1500 g țesătura de bumbac. Se pornește mașina de spălat (1) care va parcurge pe rând etapele: impregnare, uscarea, clătire, uscarea.

Se colectează soluția uzată în vasul (11) și se trimite la analiza chimică pentru determinarea concentrației de cupru și de zinc.

Din materiale textile impregnate și uscate se preiau eșantioane pentru a le fi analizat chimic conținutul de cupru și pentru a le fi determinată activitatea antimicrobiană și antifungică.

În tabelul 3 sunt prezentate valorile activității antimicrobiene față de *Staphylococcus aureus* și *Klebsiella pneumoniae*, determinate conform standardului ISO 20743:2013. Din analiza acestor date se poate observa că materialul textil impregnat cu nanoparticule de oxid de cupru are o activitate bactericidă foarte bună, la timpul de analiză de 18 ore.

Tabel 3 Activitate antimicrobiană a materialului textil impregnat cu CuO, conform standard ISO 20743:2013

Microorganism testat	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 (CECT 239)			
Concentrație inocul ($1-3 \cdot 10^5$)	160000			
Viteza creștere proba liberă $F=C_t-C_{0(Log)}$	C_0 (ufc)	C_0 (Log)	C_t (ufc)	C_t (Log)
	95000	4.98	1500000	6.18
	1.2			
Viteza de creștere pe proba textilă $G=T_t-T_0(Log)$	T_0 (ufc)	T_0 (Log)	T_t (ufc)	T_t (Log)
	96000	4.98	<20	1.28
	-3.7			
Activitate bactericidă $A=F-G$	4.9			
Microorganism testat	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 4352 (CECT 8453)			
Concentrație inocul ($1-3 \cdot 10^5$)	150000			
Viteza creștere proba liberă $F=C_t-C_{0(Log)}$	C_0 (ufc)	C_0 (Log)	C_t (ufc)	C_t (Log)
	55000	4.74	2300000	6.36
	1.62			
Viteza de creștere pe proba textilă $G=T_t-T_0(Log)$	T_0 (ufc)	T_0 (Log)	T_t (ufc)	T_t (Log)
	44000	4.64	<20	1.28
	-3.36			
Activitate bactericidă $A=F-G$	4.98			

Testarea caracterului antifungic a fost efectuată conform ASTM E2149, pe materialul textil impregnat cu oxid de cupru: neclătit după impregnare, clătit, clătit și spălat odată, în condiții blinde. Din analiza datelor prezentate în tabelul 4 se poate observa că activitatea cea mai mare o are materialul textil neclătit, această activitate poate fi influențată și de alți compuși chimici care au rămas pe material, pe lângă nanoparticulele de oxizi metalici. Se constată însă că și materialul impregnat clătit are o activitate antifungică foarte bună față de ciupercile testate, el este activ chiar și la timp de o oră, iar la 24 ore activitatea este foarte bună. Chiar și după o spălare blândă materialul are încă proprietăți remarcabil de bune, care au scăzut foarte puțin pentru două dintre ciuperci: *Candida albicans* și *Epidermophyton floccosum*, doar pentru ciuperca *Tricophyton interdigitale*, se observă o oarecare scădere a activității antifungice.

Tabel 4 Activitatea antifungică a materialului textil impregnat cu nanoparticule de oxid de cupru

Ciuperca	Colonii initiale	Reducere numar colonii, %					
		Material initial neclatit		Material clatit		Material spalat odata	
		1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
<i>Candida albicans</i>	2368	24.1	100	9.5	99.5	5.4	98.8
<i>Tricophyton interdigitale</i>	486	71.8	91.9	63.7	93.8	31.2	68.5
<i>Epidermophyton floccosum</i>	17	88.2	100	70.6	100	61.8	100

Revendicări

1. Procedeu pentru obținerea de materiale textile cu proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale, caracterizat prin aceea că implică următoarele etape care se pot desfășura în același echipament: impregnare, uscare, clătire, uscare.
2. Procedeu conform revendicării 1 se referă la impregnarea țesăturilor din fibre naturale (bumbac, in, cânepa, lână, etc.) sau cu un conținut minim de 40% fibre naturale, țesute, tricotate, etc., cu o densitate de 10-200 g/mp
3. Procedeu conform revendicării 1 folosește pentru impregnare a soluție apoasă de complex amoniacal de cupru, de zinc sau combinată cupru și zinc în diferite rapoarte, cu concentrația cuprinsă între 0,1 și 1M, obținută din săruri solubile în apă de cupru (II) și/sau zinc (II) din gama: acetati, sulfați, azotați, cloruri, bromuri, etc. și soluție apoasă de amoniac, astfel încât raportul molar dintre amoniac și cationii de zinc și de cupru sa fie de 6:1.
4. Procedeu conform revendicării 1 implică etapa de impregnare care se poate desfășura la o temperatură de 20-30 °C, timp de 30-120 minute în mașina de spălat care execută un program special destinat acestei etape. Partea finală a programului implică stoarcerea parțială a materialului textil cu recuperarea unei soluții uzate de precursor care poate fi recirculată după corecția concentrației.
5. Procedeu conform revendicării 1 implică etapa de uscare care se desfășoară la o temperatură de 80-100 °C, timp de minim 45 minute pentru descompunerea precursorului de complex amoniacal și formarea de nanoparticule de oxizii metalici.
6. Procedeu conform revendicării 1 implică etapa de clătire pentru îndepărtarea urmelor de compuși chimici ce nu au reacționat și a nanoparticulelor ce sunt doar pe suprafața acestuia și au o aderență scăzută la materialul textil. Operația de clătire se realizează în același echipament cu o cantitate de apă în raport (L soluție la kg material textil uscat) de minim 4:1. Timp de clătire 20–30 minute.
7. Procedeu conform revendicării 1 implică etapa finală de uscare care poate avea loc în același echipament, prin încălzire la 80–100 °C sau în afara echipamentului, într-o camera de uscare.
8. Instalatie pentru obținerea de materiale textile cu proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale, caracterizată prin aceea că este adaptată dintr-o mașină de spălat cu capacitate de uscare modificată și completată cu câteva componente. Modificarea mașinii s-a realizat prin înlocuirea întregii părți de comandă cu un modul Arduino care prin intermediul unei interfețe este conectat la senzorii și la organele de

execuție ale mașinii dar și la un computer (2) printr-o interfață serială. Computerul conține un program în Labview, care comandă mașina prin intermediul modulului Arduino pentru a executa etapele procesului. În afara mașinii de spălat (1) au mai fost instalate unele componente care sunt comandate tot prin intermediul modulului Arduino: pompa de evacuare (5), electrovalvele din circuitul de alimentare 7, 8; electrovalvele din circuitul de evacuare 9, 10; pompa de alimentare (4). În afara acestora mai sunt unele componente pasive: filtru de scame (6), vasul cu soluție proaspătă (3) și vasul cu soluție uzată (11) Mașina este conectată la rețeaua de apă (13) la colectorul de apă uzată (12) și la scrubberul pentru reținerea vaporilor de amoniac (14).

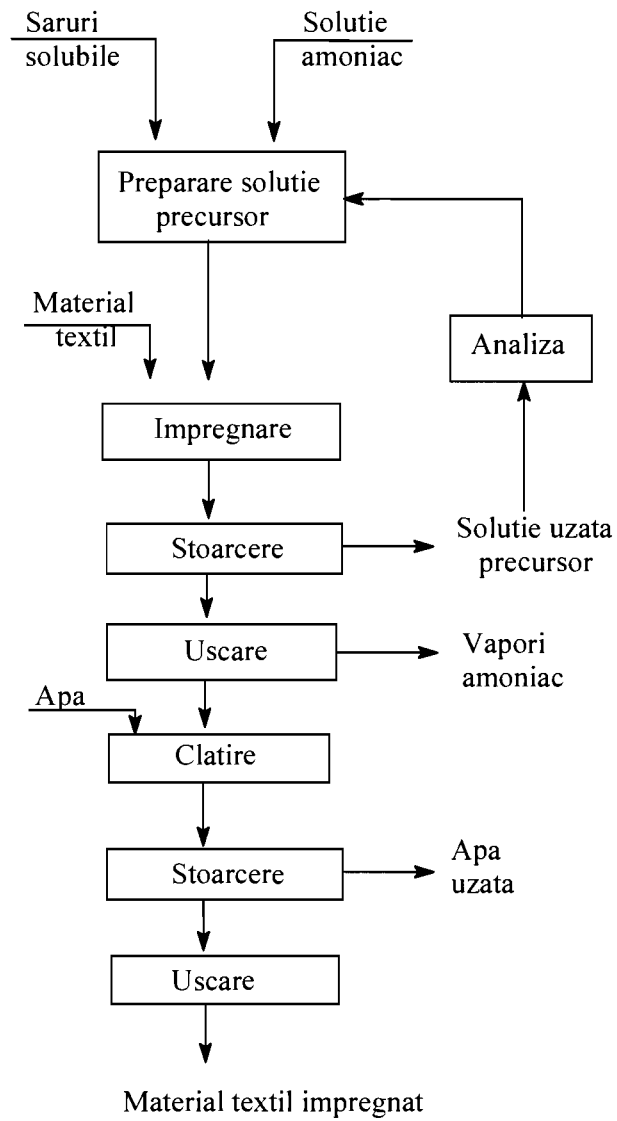


Fig. 1

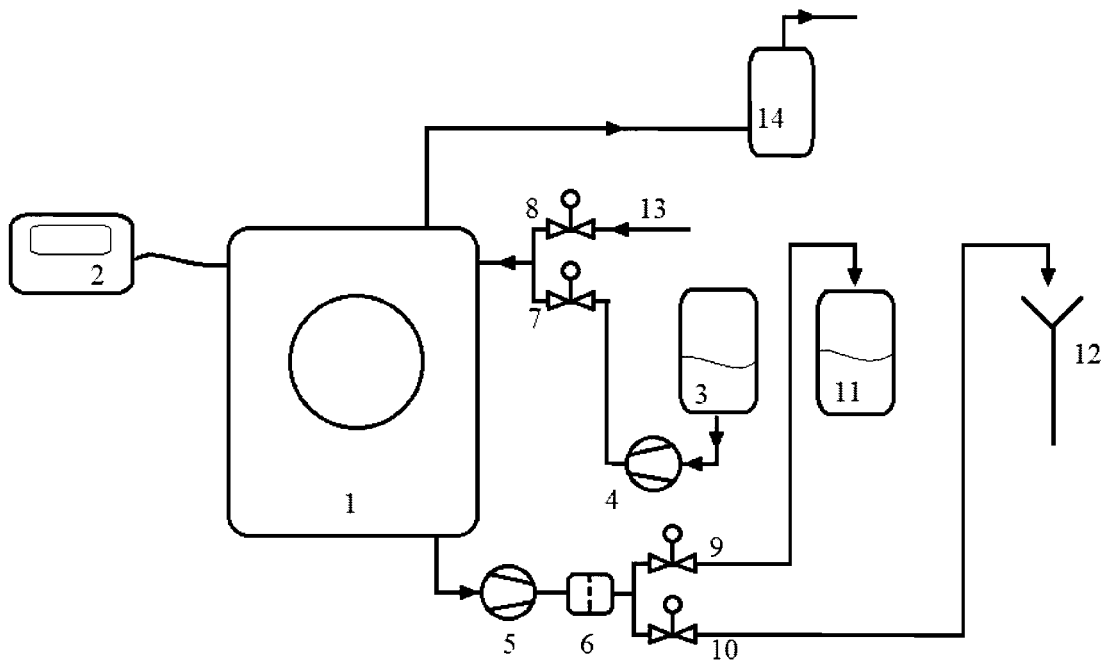


Fig. 2

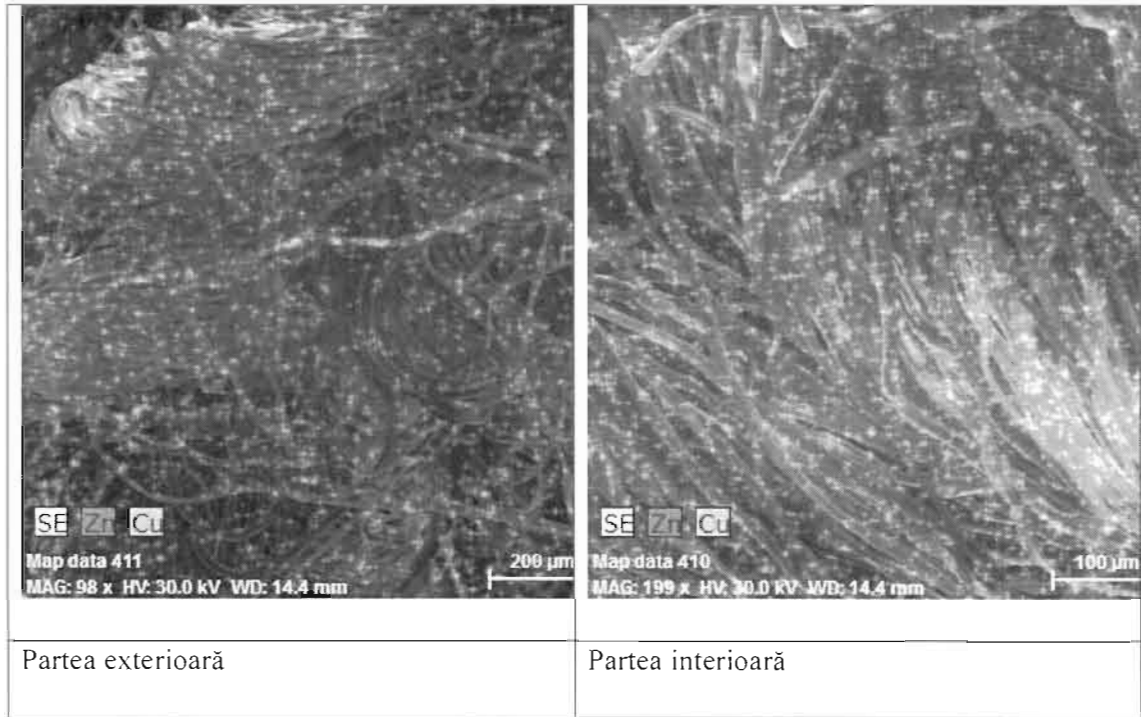


Figura 3

Revendicări

1. Procedeu pentru obținerea de materiale textile cu proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale, caracterizat prin aceea că implică următoarele etape care se pot desfășura în același echipament: impregnare cu soluția de precursor, uscare la temperatura de 80–100 °C pentru descompunerea precursorilor și formarea de nanoparticule de oxizi metalici cu proprietăți biocide, clătire pentru îndepărtarea urmelor de compuși chimici ce nu au reacționat și a nanoparticulelor ce sunt doar pe suprafața acestuia și au o aderență scăzută la materialul textil, uscare obișnuită.
2. Procedeu conform revendicării 1 se referă la impregnarea țesăturilor din fibre naturale (bumbac, in, cânepa, lână, etc.) sau cu un conținut minim de 40% fibre naturale, țesute, tricotate, etc., cu o densitate de 10-200 g/mp
3. Procedeu conform revendicării 1 folosește pentru impregnare a soluție apoasă de complex amoniacal de cupru, de zinc sau combinată cupru și zinc în diferite rapoarte, cu concentrația cuprinsă între 0,1 și 1M, obținută din săruri solubile în apă de cupru (II) și/sau zinc (II) din gama: acetati, sulfați, azotați, cloruri, bromuri, etc. și soluție apoasă de amoniac, astfel încât raportul molar dintre amoniac și cationii de zinc și de cupru să fie de 6:1.
4. Procedeu conform revendicării 1 implică etapa de impregnare care se poate desfășura la o temperatură de 20-30 °C, timp de 30-120 minute în mașina de spălat care execută un program special destinat acestei etape. Partea finală a programului implică stoarcerea parțială a materialului textil cu recuperarea unei soluții uzate de precursor care poate fi recirculată după corecția concentrației.
5. Procedeu conform revendicării 1 implică etapa de uscare care se desfășoară la o temperatură de 80-100 °C, timp de minim 45 minute pentru descompunerea precursorului de complex amoniacal și formarea de nanoparticule de oxizii metalici.
6. Procedeu conform revendicării 1 implică etapa de clătire pentru îndepărtarea urmelor de compuși chimici ce nu au reacționat și a nanoparticulelor ce sunt doar pe suprafața acestuia și au o aderență scăzută la materialul textil. Operația de clătire se realizează în același echipament cu o cantitate de apă în raport (L soluție la kg material textil uscat) de minim 4:1. Timp de clătire 20–30 minute.
7. Procedeu conform revendicării 1 implică etapa finală de uscare care poate avea loc în același echipament, prin încălzire la 80–100 °C sau în afara echipamentului, într-o camera de uscare.



8. Instalația pentru obținerea de materiale textile cu proprietăți antimicrobiene, antifungice și antivirale, caracterizată prin aceea că este adaptată dintr-o mașină de spălat cu capacitate de uscare (1) comandată de un calculator (2) printr-un modul Arduino conectat la senzorii și organele de execuție ale mașinii. Instalația cuprinde în afara mașinii de spălat următoarele componente: o pompă de evacuare (5), un filtru de scame (6), electrovalvele (7-10), o pompă de alimentare (4), un vas cu soluție proaspătă (3) și un vas cu soluție uzată (11). Instalația este conectată la rețeaua de apă (13), la colectorul de apă uzată (12) și la scruberul pentru reținerea vaporilor de amoniac (14).

Ion Al.