



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00537**

(22) Data de depozit: **09/09/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/03/2023** BOPI nr. **3/2023**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEXTILE ȘI PIELĂRIE - BUCUREȘTI,  
STR.LUCREȚIU PĂTRĂȘCANU NR. 16,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **AILENI RALUCA MARIA,  
PIAȚA VOIEVOZILOR NR.25, BL.A12, ET.4,  
AP.18, IAȘI, IS, RO;**  
• **TOMA DOINA, STR.LT.AUREL BOTEA  
NR.9, BI.B5, SC.1, AP.15, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **JIPA CRISTIAN, STR. BUHUȘI, NR.2,  
BL.3, SC.2, AP.65, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIALE COMPOZITE MICROSTRUCTURATE PE BAZĂ  
DE MATRICE POLIMERICĂ CU PROPRIETĂȚI  
ELECTROCONDUCTIVE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale compozite microstructurate pe bază de matrice polimerică cu proprietăți electroconductive, la un procedeu de obținere și de funcționalizare, materialele fiind utilizate la realizarea electrozilor pentru senzori flexibili sau pentru textile inteligente. Procedeu de obținere a pastei polimerice conform invenției constă în amestecarea unei cantități de 93...85% soluție de alcool polivinilic de concentrație 15...25%, obținută prin amestecarea alcoolului polivinilic cu apă distilată timp de 30...40 min. cu ajutorul unui agitator magnetic la o temperatură cuprinsă între 80...88°C, cu 7...15% microparticule de Ag cu dimensiuni cuprinse între 2...3, 5 μm și amestecarea mecanică a acestora timp de 10...15 min. la o temperatură de 18...20°C. Procedeu de obținere a materialului compozit conform invenției constă în tratarea unui suport textil realizat din 100% fibre de bumbac în mediu de plasmă

cu oxigen la presiune scăzută de 84...100 mTorr, putere de 100...200 W, utilizând un generator RF1 la frecvența de 13,56 MHz sau generatorul RF2 la frecvența de 40 kHz, debit de gaz cuprins între 200...205 sccm timp de 3...5 minute, urmat de funcționalizarea suportului textil prin depunerea pe suprafața acestuia a peliculei polimerice prin raclare sau peliculizare și fixare prin uscare liberă la 18...20°C timp de 16...20 ore, urmată de reticulare controlată la o temperatură cuprinsă între 150...165°C timp de 1...3 min. după funcționalizarea în plasmă cu oxigen, compozitul textil astfel funcționalizat dobândind o suprafață cu proprietăți electroconductive având rezistența electrică de suprafață de  $10^3 \Omega$ .

Revendicări: 5  
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2021 0537</u> Data depozit <u>09-09-2021</u>
--

## DESCRIEREA

### **Materiale compozite microstructurate pe bază de matrice polimerică cu proprietăți electroconductive**

Invenția se referă la un procedeu de funcționalizare și materialul compozit microstructurat pe bază de matrice polimerică cu proprietăți electroconductive realizat prin depunerea pe un suport textil (țesătura A) a unei pelicule polimerice B pe bază de microparticule de argint, destinat realizării de electrozi textili pentru senzori sau pentru textile inteligente.

Materialul compozit este obținut prin funcționalizare în plasmă cu oxigen a țesăturii A și prin depunerea unei pelicule polimerice B (pe bază de matrice polimerică PVA și microparticule de argint) pe suprafața țesăturii A din bumbac 100%. Astfel, pe suprafața țesăturii A se depune prin raclare sau peliculizare, pasta polimerică B conținând matricea polimerică (alcool polivinilic), microparticule de argint (Ag), urmată de uscare liberă la 18...20° C timp de 16...20 de ore și reticulare controlată la o temperatură de 150...165° C timp de 1..3 minute, ulterior pregătirii, constând în funcționalizare în mediu de plasmă cu oxigen.

Pe plan internațional, există brevetele EP2671506A1 [1], EP0107258A1 [2], US3834373A [3], US4270543A [4], US20030074042A1 [5], US3501350A [6], US3693181A [7], EP2407096A1 [8] și US7970451B2 [9] care prezintă metode de realizare și o serie aplicații ale microparticulelor de argint și clorurii de argint pentru realizarea materialelor compozite conductive pentru electrozi pe bază de gel adeziv sau textili utilizați pentru senzori de monitorizare biomedicală.

În literatura științifică de specialitate [10, 11, 12, 13, 14] sunt prezentate o serie electrozi textili care se pot realiza pe substraturi textile țesute, nețesute sau tricotate pentru monitorizare biomedicală și electrostimulare.

Supportul textil A se realizează, prin țesere pe mașini de țesut convenționale, și are în urzeală fire cu densitatea de lungime 50x2 tex din 100% fibre de bumbac și în bătătură fire cu densitatea de lungime 50x3 tex, din 100% fibre de bumbac cu desimea în urzeală 270...290 fire/10 cm, iar în bătătură 100...120 fire/10 cm, cu legătura diagonal 3/1.

Procedeu de realizare a materialului compozit, conform invenției, se compune din operațiile de pregătire a suportului țesut A constând în tratare în plasmă RF cu oxigen, operația de depunere prin raclare sau peliculizare a peliculei polimerice B pe suprafața țesăturii A, operația de uscare liberă la 18...20° C timp de 16...20 de ore și reticulare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 150...165° C, timp de 1...3 minute.



Funcționalizare prealabilă a țesăturii A constă într-un tratament cu plasmă non-termică utilizând oxigenul ca gaz de lucru. Funcționalizarea utilizând RF plasma conduce la îmbunătățirea hidrofiliei și capacității de absorbție a substanțelor polimerice din pasta polimerică utilizată pentru obținerea peliculei B, astfel încât pelicula polimerică (B) să adere uniform la suprafața țesăturii, și să asigure un nivel al rezistenței de suprafață între  $10^2$ - $10^3 \Omega$  pe suprafața țesăturii A.

Operația de funcționalizare prealabilă a țesăturii A constă în tratarea țesăturii A în plasmă cu oxigen la presiune scăzută (84...100 mTorr), putere de 100...200 W, utilizând un generator RF1 la frecvența de 13.56 MHz sau generatorul RF2 la frecvența de 40 kHz, debit de gaz 200...205 sccm și timp de 3...5 minute.

Operațiile de realizare a materialului compozit constau în:

-funcționalizarea țesăturii crude A, pentru îmbunătățirea hidrofiliei suprafeței prin tratare în plasmă cu oxigen, la presiune scăzută 84...100 mTorr, putere de 100...200 W, utilizând un generator RF1 la frecvența de 13.56 MHz sau generatorul RF2 la frecvența de 40 kHz, debit de gaz 200...205 sccm și timp de 3...5 minute.

-depunerea peliculei polimerice B pe suprafața țesăturii A se realizează prin raclare sau peliculizare, urmată de:

1. uscare liberă la temperatura de 18...22° C, timp de 16...20 de ore;
2. reticulare controlată la temperatura de 150...165 ° C, timp de 1...3 minute pentru obținerea unui compozit textil conductiv, având rezistența de suprafața  $10^3 \Omega$ .

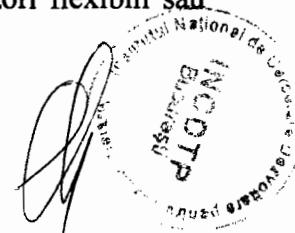
#### **Invenția prezintă următoarele avantaje:**

- prin procedeele de depunere (raclare sau peliculizare) a peliculei polimerice pe bază de PVA și Ag pe suprafața țesăturii A se pot obține electrozi flexibili pentru senzori.

- datorită funcționalizării în mediu de plasmă cu oxigen, țesătura crudă nefinisată A devine hidrofilă și permite aderarea substanțelor din pastele polimerice B sau C la suprafața textilă fără a mai fi necesare procedeele clasice de finisare textilă (fierbere alcalină).

- datorită uscării libere și reticulării controlate, suprafața textilă A devine electroconductivă după uscarea liberă la temperatura de 18...22° C, timp de 16...20 de ore și reticulare controlată la temperatura de 150...165 ° C timp de 1...3 minute, având valoarea rezistenței de suprafață  $10^3$  specifică materialelor electroconductive.

- datorită funcționalizării prin depunerea peliculei polimerice pe bază de Ag și PVA, materialul compozit poate fi utilizat la realizarea unor electrozi pentru senzori flexibili sau textile inteligente.



Caracterul de noutate al invenției constă în aceea că, dispersia polimerică obținută în principal din alcool polivinilic și microparticule de argint este uniformă, și conferă suportului textil A, după depunerea peliculei polimerice B, proprietăți electroconductive prezentând valori ale rezistenței electrice de suprafață ( $10^3 \Omega$ ) specifice materialelor conductive.

De asemenea, caracterul de noutate constă și în funcționalizarea țesăturii crude A în prealabil în plasmă cu oxigen, utilizând generatorul în MHz sau kHz, pentru îmbunătățirea hidrofiliei și capacității de absorbție a substanțelor polimerice, dar și în realizarea materialului compozit electroconductiv prin depunerea pe suprafața țesăturii A a peliculei polimerice B.



**Bibliografie**

1. De Almeida Whiteman Catarino A. P., De Jesus Dias M., Carvalho M. T., Moreira Ferreira Rocha A. M., Electrodes based on textile substrates, EP2671506A1
2. Van Baarle J. G. A., Process for the manufacture of a garment, and garment made according to this process, EP0107258A1
3. Sato T., Silver, silver chloride electrodes, US3834373A
4. Tabuchi K., Kato T., Namba K., Silver-silver chloride electrode, US4270543A
5. Gadsby P., Howland W., Differential gel body for a medical stimulation electrode, US20030074042A1
6. Horowitz C., Method of making a silver electrode, US3501350A
7. Marshall E. W., Sloan J. D., Electrostatic recorder with resilient conductive fabric backup electrode, US3693181A
8. Hassonjee Q. N., Cera J., Bartecki R. M., Micka T. A., Schultze C., Burr S. B., Karayianni E., Textile-based electrode, US7970451B2
9. Ninane C., Deliege B., Textile electrode, EP2407096A1
10. Alizadeh-Meghrizi, M., Ying, B., Schlums, A., Lam, E., Eskandarian, L., Abbas, F., ... & Popovic, M. (2021). Evaluation of Dry Textile Electrodes for Long-term Electrocardiographic Monitoring.
11. Paradiso, R., & Pacelli, M. (2011, August). Textile electrodes and integrated smart textile for reliable biomonitoring. In 2011 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (pp. 3274-3277). IEEE.
12. Zhang, H., Li, W., Tao, X., Xu, P., & Liu, H. (2011, October). Textile-structured human body surface biopotential signal acquisition electrode. In 2011 4th International Congress on Image and Signal Processing (Vol. 5, pp. 2792-2797). IEEE.
13. Stempień, Z., Gniotek, K., Zięba, J., Tokarska, M., Frydrysiak, M., & Tesiorowski, L. (2011). Textile-based printed electrodes for muscles electrostimulation. Opening Address by PolyU President, 14.
14. Gniotek, K., Frydrysiak, M., Zięba, J., Tokarska, M., & Stempień, Z. (2011, May). Innovative textile electrodes for muscles electrostimulation. In 2011 IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications (pp. 305-310). IEEE.



**REVEDICĂRI**

1. Compoziția pastei polimerice B se **caracterizează prin aceea că** este obținută din 7...15% microparticule de Ag cu dimensiuni între 2-3,5  $\mu\text{m}$  și 93...85% soluție de alcool polivinilic de concentrație 15...25%.
2. Procedul de obținere a pastei polimerice utilizată pentru obținerea peliculei polimerice B cu conținut de alcool polivinilic și microparticule de argint **conform revendicării 1**, constă în aceea că pasta polimerică este obținută pe baza amestecării alcoolului polivinilic cu apă distilată, timp de 30...40 minute utilizând un agitator magnetic la temperatura de 80...88 ° C, urmată de adăugarea microparticulelor de Ag și amestecare mecanică timp de 10...15 minute la temperatura de 18...20° C.
3. Tesătura crudă A se **caracterizează prin aceea că** este funcționalizată prin tratare în mediu de plasmă cu oxigen, la presiune scăzută 84...100 mTorr, putere de 100...200 W, utilizând un generator RF1 la frecvența de 13,56 MHz sau generatorul RF2 la frecvența de 40 kHz, debit de gaz 200...205 sccm și timp de 3...5 minute.
4. Compozitul textil cu proprietăți electroconductive se **caracterizează prin aceea că** este funcționalizat prin depunerea peliculei polimerice B având compoziția **conform revendicării 1** și fiind obținută **conform revendicării 2**, pe suprafața țesăturii A prin raclare sau peliculizare și fixare prin uscare liberă la 18...20° C timp de 16...20 de ore și reticulare controlată utilizând la o temperatură de 150...165° C, timp de 1...3 minute, ulterior funcționalizării în plasmă cu oxigen.
5. Compozitul textil funcționalizat **conform revendicărilor 3 și 4**, prin tratare în mediu de plasmă cu oxigen, prin depunerea peliculei polimerice B pe bază de PVA și Ag, se **caracterizează prin aceea că** procedeele de funcționalizare conduc la obținerea unei suprafețe cu proprietăți electroconductive având rezistențe electrică de suprafață de  $10^3 \Omega$  și este destinat realizării electrozilor pentru senzori flexibili sau pentru textile inteligente.



## FIGURI



Figura 1. Compozit funcționalizat prin depunerea peliculei polimerice B se suprafața țesăturii  
A. Analiza suprafeței prin microscopie digitală