



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00528**

(22) Data de depozit: **07/09/2021**

(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;**
• **CHIRIAC LAURA, ȘOS. PANTELIMON
NR.291, BL.9, SC.A, ET.9, AP.35,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TOMA DOINA, STR. AUREL BOTEA,
NR. 9, BL. B5, SC.1, AP. 15, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIT ELECTROCONDUCTIV FUNCȚIONALIZAT
CU HIDROGELURI PE BAZĂ DE PVA ȘI MICROPARTICULE
DE Cu, Ag SAU Ni**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit textil electroconductiv utilizat pentru realizarea electrozilor textili sau în aplicații tehnice pentru electronică. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: prepararea unui film polimeric prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp de 10...12 min a componentelor: hidrogel pe bază de alcool vinilic, apă distilată, polietilenglicol, gelatină și microparticule de cupru, respectiv, argint sau nichel, depunerea filmului electroconductiv prin metoda imprimării directe pe un

suport țesut din 100% fibre de bumbac activat termic, reticularea controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 140...155°C, timp de 3...5 min, rezultând un material compozit care prezintă valori ale rezistenței electrice de suprafață reduse ($10^3...10^4 \Omega$) caracteristice materialelor electroconductive.

Revendicări: 5

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 NAȚIONAL DE BREVETE SI MARCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2021 00528
Depozitat 07-09-2021

27

DESCRIERE

Compozit electroconductiv funcționalizat cu hidrogeluri pe bază de PVA și microparticule de Cu, Ag sau Ni

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui compozit electroconductiv și compoziția chimică a unor hidrogeluri cu proprietăți electroconductive pe bază de microparticule de cupru sau nichel destinate realizării de electrozi textili, aplicații tehnice pentru microelectronică și pentru textile inteligente interactive. Materialul compozit este obținut pe baza unor hidrogeluri A1, A2 sau A3 (pe bază de alcool polvinilic, polietilenglicol, gelatină, microparticule de Ni, Ag sau Cu) care sunt depuse pe țesătura B din bumbac 100% prin procedeul imprimării directe. Astfel, pe țesătura B se poate depune prin imprimare directă un film subțire din hidrogelul A1 pe bază de matrice polimerică alcool polivinilic (PVA), gelatină, polietilenglicol și microparticule de Cu cu dimensiuni mai mici de 45 μm , un film subțire din hidrogelul A2 pe bază de matrice polimerică alcool polivinilic (PVA), gelatină, polietilenglicol și microparticule de Ag cu dimensiuni între 2 - 3.5 μm sau un film polimeric A3 pe bază de matrice polimerică PVA, gelatină, polietilenglicol și microparticule de Ni, urmată de reticulare la temperatura de 140...145° C, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire și clătiri successive.

Cercetările științifice în domeniul realizării electrozilor textili pentru textile inteligente sau sisteme de monitorizare au prezentat întotdeauna un interes crescut pentru numeroși cercetători. În special, pentru realizarea electrozilor textile sunt utilizate structuri nețesute pe bază de grafen sau nanotuburi de carbon [1, 2, 3] sau tricotate [4, 5, 6, 7, 8]. Realizarea electrozilor textili cu conținut de microparticule metalice de Ag [9] este prezentată în numeroase articole științifice. De asemenea, o preocupare de actualitate este obținerea electrozilor textili pe bază de PEDOT:PSS prin electrofilare [10].

La nivel mondial există brevetele **DK2593002T3**, **CN102715901A**, **US2021137402A1**, **WO2001002052A2**, **EP2671506A1** care prezintă invenții ale unor materiale textile electroconductive pentru realizarea electrozilor textile. Pentru obținerea electrozilor textile se utilizează frecvent hidrogeluri cu conținut de clorură de argint, electrozi pe bază de fibre metalice sau tricotați din fire conductive.

Suportul textil B 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 275...290

fire/10 cm, iar în bătătură 75...90 fire/10 cm, cu legatura pânză. Masa pe unitatea de suprafață a țesăturii B este cuprinsă între 398 și 405 g/m².

Procedul de realizare a materialului compozit, conform invenției, se compune din operațiile de pregătire a suportului țesut B constând în curățare alcalină și albire, operația de depunere a filmului subțire din hidrogel electroactiv A1, A2 sau A3 prin procedeul imprimării directe pe țesătura B și operația de reticulare la temperatură de 140...155° C.

Operația de pregătire a țesăturii B prin procedeul de epuizare, se realizează la un raport de flotă de 1:5...1:10, constând în curățare alcalină cu o soluție care conține 8...10 g/L hidroxid de sodiu 50%, 2...4 g/L carbonat de sodiu, 1...2 g/L agent tensioactiv de udare – spălare neionic, la temperatura de 95...98° C, timp de 60...90 minute, clătiri succesive cu apă fierbinte și caldă, albire cu 10...20 mL/L apă oxigenată 30% p.a., 2...4 g/l hidroxid de sodiu 50%, 1...2 g/L agent tensioactiv de udare – spălare neionic, 0,5...1 g/l agent de stabilizare a apei oxigenate, la temperatura de 95...98° C, timp de 60 minute, clătiri succesive cu apă fierbinte și caldă, neutralizare cu 0,5...1 ml/l acid acetic 60%, uscare prin convecție sau prin activare termică controlată timp de 30...60 secunde în câmp de microunde generat de un generator de înaltă tensiune la frecvența de 2,4 GHz și puterea de 700W.

Operațiile de pregătire a suportului țesut B constând în curățare alcalină și albire au ca scop stabilizarea dimensională, îndepărtarea însoțitorilor naturali și tehnologici ai fibrelor și țesăturii, îmbunătățirea hidrofiliei și capacității de absorbție a hidrogelurilor, astfel încât suportul textil B să devină o suprafață de contact stabilă și curățată în profunzime, la care filmul polimeric (A1, A2 sau A3) din hidrogel pe bază de matrice polimerică PVA, gelatina, polietilenglicol și microparticule de cupru (Cu), argint (Ag) sau nichel (Ni), să adere mai bine, în strat continuu la suprafața țesăturii și să asigure un nivel al rezistenței electrice de suprafață cât mai scăzut, cuprins între $10^3...10^4 \Omega$ pe suprafața țesăturii B la depunerea filmului subțire din hidrogel pe baza de PVA A1, A2 sau A3.

Operația de realizare a materialului compozit constă în:

-depunerea filmului polimeric electroconductiv A1, din hidrogel pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și microparticule metalice de cupru, cu dimensiuni mai mici de 45 μm, sau depunerea filmului polimeric electroconductiv A2, din hidrogel pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și microparticule de Ag, sau depunerea filmului polimeric electroconductiv A3, din hidrogel pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și microparticule de Ni, prin procedeul imprimării directe pe țesătura B, urmată de reticulare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 140...155 °C, timp de 5...3 minute.

Obținerea filmului electroconductiv A1 pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și cu conținut de microparticule de cupru, a filmului electroconductiv A2 pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și cu conținut de microparticule de Ag sau a filmului A3 pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și cu conținut de microparticule de Ni, se realizează prin reticulare la temperaturi de 140...155° C, timp de 5...3 minute, prin convecție, de preferință utilizând un sistem de încălzire cu aer cald pe bază de rezistențe electrice.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- prin procedeul de imprimare directă se pot obține compozite textile electroconductive pentru electrozi textili, aplicații tehnice pentru microelectronică sau pentru textile inteligente interactive;
- datorită reticulării termice, filmul polimeric pe baza de hidrogel A1, A2 sau A3 se fixează pe țesătura B și permite obținerea de electrozi textili având o rezistența de suprafață scăzută, cu valori cuprinse între $10^3 \dots 10^4 \Omega$.
- datorită filmului polimeric A1 pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și cu conținut de microparticule de Cu, suprafața textilă devine electroconductivă după reticularea la temperatura de 140...155 °C timp de 5...3 minute.
- datorită filmului polimeric A2 pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și cu conținut de microparticule de Ag, suprafața textilă devine electroconductivă după reticularea la temperatura de 140...155 °C timp de 5...3 minute.
- datorită filmului polimeric A3 pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și cu conținut de microparticule de Ni, suprafața textilă devine electroconductivă după reticularea la temperatura de 140...155 °C timp de 5...3 minute.
- datorită conținutului de microparticule de cupru cu dimensiuni $< 45 \mu\text{m}$, de argint cu dimensiuni între 2 - 3.5 μm , respectiv de nichel cu dimensiuni $< 150 \mu\text{m}$, materialul compozit poate fi utilizat la realizarea unor electrozi textili, imprimarea unor circuite sau textile inteligente interactive.
- datorită filmelor polimerice A1, A2 sau A3, pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și microparticule de Cu, Ag sau Ni, depuse prin imprimare directă și reticulate pe suprafața țesăturii B, se obține un compozit cu rezistența electrică de suprafață între $10^3 - 10^4 \Omega$.

Caracterul de noutate al invenției constă în aceea că, filmul polimeric A1, A2 sau A3 obținut din hidrogeluri pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și

microparticule de Cu, Ag sau Ni, este uniform, aderent la suprafața țesăturii B și reticulează la 140-155° C după 5...3 minute, prezentând valori ale rezistenței electrice de suprafață reduse ($10^3...10^4 \Omega$), caracteristice materialelor electroconductive cu potențial de utilizare pentru electrozi textili.

De asemenea, caracterul de noutate constă și în utilizarea pentru realizarea materialului compozit a filmelor polimerice electroconductive A1, A2 sau A3 pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și microparticule de Cu, Ag sau Ni, depuse prin imprimare directă pe suprafața țesăturii B.

Bibliografie

1. Evanoff, K., Benson, J., Schauer, M., Kovalenko, I., Lashmore, D., Ready, W. J., & Yushin, G. (2012). Ultra strong silicon-coated carbon nanotube nonwoven fabric as a multifunctional lithium-ion battery anode. *ACS nano*, 6(11), 9837-9845.
2. Evanoff, K., Benson, J., Schauer, M., Kovalenko, I., Lashmore, D., Ready, W. J., & Yushin, G. (2012). Ultra strong silicon-coated carbon nanotube nonwoven fabric as a multifunctional lithium-ion battery anode. *ACS nano*, 6(11), 9837-9845.
3. Li, Q., Yin, R., Zhang, D., Liu, H., Chen, X., Zheng, Y., ... & Shen, C. (2020). Flexible conductive MXene/cellulose nanocrystal coated nonwoven fabrics for tunable wearable strain/pressure sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(40), 21131-21141.
4. Mestrovic, M. A., Helmer, R. J., Kyratzis, L., & Kumar, D. (2007, December). Preliminary study of dry knitted fabric electrodes for physiological monitoring. In 2007 3rd International Conference on Intelligent Sensors, Sensor Networks and Information (pp. 601-606). IEEE.
5. Paiva, A., Carvalho, H., Catarino, A., Postolache, O., & Postolache, G. (2015, December). Development of dry textile electrodes for electromiography a comparison between knitted structures and conductive yarns. In 2015 9th International Conference on Sensing Technology (ICST) (pp. 447-451). IEEE.
6. Paradiso, R., Loriga, G., & Taccini, N. (2005). A wearable health care system based on knitted integrated sensors. *IEEE transactions on Information Technology in biomedicine*, 9(3), 337-344.
7. Lv, J., Zhang, L., Zhong, Y., Sui, X., Wang, B., Chen, Z., ... & Mao, Z. (2019). High-performance polypyrrole coated knitted cotton fabric electrodes for wearable energy storage. *Organic Electronics*, 74, 59-68.
8. Rattfält, L., Lindén, M., Hult, P., Berglin, L., & Ask, P. (2007). Electrical characteristics of conductive yarns and textile electrodes for medical applications. *Medical & biological engineering & computing*, 45(12), 1251-1257.
9. Marozas, V., Petrenas, A., Daukantas, S., & Lukosevicius, A. (2011). A comparison of conductive textile-based and silver/silver chloride gel electrodes in exercise electrocardiogram recordings. *Journal of electrocardiology*, 44(2), 189-194.
10. Ding, Y., Xu, W., Wang, W., Fong, H., & Zhu, Z. (2017). Scalable and facile preparation of highly stretchable electrospun PEDOT: PSS@ PU fibrous nonwovens toward wearable conductive textile applications. *ACS applied materials & interfaces*, 9(35), 30014-30023.
11. Ninane C., Deliege B., TEXTILE ELECTRODE, DK2593002T3,
12. Disposable electroencephalogram monitoring electrode, CN102715901A
13. Homayounfar, S. Z., Kiaghadi, A., Rostaminia, S., Ganesan, D., & Andrew, T. L. (2021). U.S. Patent Application No. 17/091,675.
14. Demeyer E., Heirbaut G., Steenlandt W. V., Garment comprising electrode, WO2001002052A2
15. DE ALMEIDA WHITEMAN CATARINO A. P., DE JESUS DIAS M., TEIXEIRA CARVALHO H. M., MOREIRA FERREIRA ROCHA A. M., Electrodes based on textile substrates, EP2671506A1

REVENDICĂRI

1. Compoziția filmelor polimerice A1 sau A2 **se caracterizează prin aceea că** sunt obținute din 85...87% hidrogel pe bază de alcool polivinilic 10...15%, apă distilată, polietilenglicol, gelatină și 15...13% microparticule de Cu cu dimensiuni mai mici de 45 μm sau 15...13% microparticule de Ag cu dimensiuni între 2 - 3.5 μm .
2. Compoziția filmului polimeric A3 **se caracterizează prin aceea că** este obținută din 80...82% hidrogel pe bază de alcool polivinilic 10...15%, apă distilată, polietilenglicol, gelatină și 20...18% microparticule de Ni.
3. Procedul de obținere a compoziției filmului polimeric A1 sau A2 din hidrogeluri pe bază de matrice polimerică PVA, polietilenglicol, gelatină și cu conținut de microparticule metalice (cupru sau argint) **conform revendicării 1**, constă în aceea că compoziția A1 este obținută prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp de 10...12 minute a următoarelor componente: hidrogel pe bază de alcool polivinilic, polietilenglicol, gelatină și apă distilată, respectiv amestecare magnetică timp de 30...40 minute la temperatura de 80...86°C, urmată de adăugarea microparticulelor de Cu sau Ag și amestecare mecanică timp de 5...10 minute.
4. Procedul de obținere a compoziției filmului polimeric A3 din hidrogeluri pe bază de matrice polimerică PVA cu conținut de microparticule metalice (nichel) **conform revendicării 2**, constă în aceea că compoziția A3 este obținută prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp de 10...12 minute a următoarelor componente: hidrogel pe bază de alcool polivinilic, polietilenglicol, gelatină și apă distilată, respectiv amestecare magnetică timp de 30...40 minute la temperatura de 80...86°C, urmată de adăugarea microparticulelor de Ni și amestecare mecanică timp de 5...10 minute.
5. Compozitul textil funcționalizat prin depunerea filmului polimeric A1, A2 sau A3 cu proprietăți electroconductive **se caracterizează prin aceea că** este funcționalizat prin aplicarea filmului subțire pe bază de hidrogel A1, A2 sau A3 pe suprafața țesăturii B, având compoziția **conform revendicării 1** sau **revedicării 2** și fiind obținut **conform revendicării 3** sau **conform revedicării 4**, prin procedeul de imprimare directă pe suprafața țesăturii B, urmat de reticulare controlată, utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la temperatura de 140...155° C, timp de 5...3 minute, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire, clătiri successive. Procedeul de funcționalizare conduc la obținerea unor suprafețe cu proprietăți electroconductive având rezistența electrică de suprafață $10^3 \dots 10^4 \Omega$, fiind destinate

realizării electrozilor textili, aplicațiilor tehnice pentru electronică sau pentru textile inteligente interactive.