

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00801**

(22) Data de depozit: **08/12/2022**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2024 BOPI nr. **6/2024**

(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**

(54) **STRUCTURĂ GRID FUNCȚIONALIZATĂ PRIN
ULTRASONARE PENTRU ECRANARE
ELECTROMAGNETICĂ**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la două compoziții de dispersii polimerice D1 și D2, la un procedeu de obținere a acestora și la două compozite textile B1 sau B2 cu proprietăți electroconductive destinate realizării ecranelor pentru atenuare electromagnetică pentru aplicații tehnice în electrotehnică, respectiv inginerie mecanică. Compozițiile dispersiilor polimerice conform invenției sunt obținute din 96...97,5% apă distilată, 1...0,5% polivinilpirolidonă, 2...3% grafit și 3500...4500 μ l soluție de alcool polivinilic pentru compoziția D1 sau 3500...4500 μ l soluție de polietilenglicol pentru compoziția D2. Procedeu de obținere a dispersiilor conform invenției constă în amestecarea mecanică a apei distilate cu polivinilpirolidona (PVP) și grafit, timp de 3...5 min., urmat de introducerea în timpul amestecării a soluției de PVA pentru obținerea dispersiei D1 sau a polietilenglicolului

pentru obținerea dispersiei D2, urmând ca dispersia să se supună ultrasonării la puterea de 280 W, timp de 25...30 min. la o temperatură cuprinsă între 60...75°C. Compozitele textile B1 sau B2 conform invenției sunt funcționalizate prin imersarea țesăturii A în dispersia polimerică D1 sau D2 pe bază de grafit, la o temperatură cuprinsă între 70...80°C timp de 80...120 min., urmată de fixare prin uscare liberă la o temperatură cuprinsă între 16...20°C timp de 24 ore și/sau uscare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură cuprinsă între 160...175°C timp de 3...5 min.

Revendicări: 5
Figuri: 3



DESCRIEREA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 222 0801
Data depozit	08-12-2022

Structura grid funcționalizată prin ultrasonare pentru ecranare electromagnetică

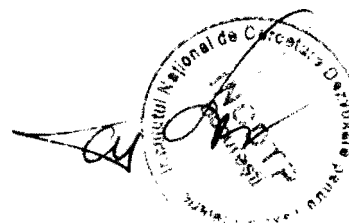
Invenția se referă la un procedeu de funcționalizare a țesăturii A, de realizare a compozitelor (B1 și B2) cu proprietăți electroconductive și compozițiile chimice ale unor dispersii polimerice D1 și D2 pe bază matrice polimerică polivinilpirolidonă/alcool polivinilic, respectiv polivinilpirolidonă/polietileglicol și grafit destinate realizării ecranelor pentru atenuare electromagnetică pentru aplicații tehnice în electrotehnică, respectiv inginerie electrică. Materialul compozit (B1 sau B2) este obținut prin funcționalizare în baie de ultrasonare a țesăturii A și pe baza unor dispersii polimerice D1 sau D2 (pe bază de matrice polimerică PVP/PVA, respectiv PVP/PEG și grafit) în care țesătura A din bumbac 100% este imersată și supusă ultrasonării. Astfel, pe suprafața țesăturii A se depune prin imersare, dispersia polimerică D1 sau D2 conținând matricea polimerică (polivinilpirolidonă/alcool polivinilic, respectiv polivinilpirolidonă/polietilenglicol), și grafit, urmată de uscare liberă la 16...20° C timp de 24 de ore și/sau uscare controlată la o temperatură de 160...175° C timp de 3...5 minute, ulterior pregătirii, constând în funcționalizare prin ultrasonare.

La nivel mondial există brevetele CN102061545B, CN102122534A, CN106149162A, US8410461B2, US20200149150A1 care prezintă invenții ale unor materiale pe bază de fibre de poliester și poliamida utilizate pentru ecrane [1, 2], fire din otel sau argint [3] inserate pe direcția urzelii sau bataturii [4] sau materiale textile în care fibrele izolatoare sunt alternate cu fibrele conductive [5] în structuri textile pentru confecționare produselor de îmbrăcăminte și încălțăminte [5].

Conform CN100507081C, ecranul electromagnetic este realizat prin depunere în vid a unui film subțire de metal prin tehnicile PVD sau CVD [6, 7, 8, 9].

Conform US20200149150A1, o perdea cu proprietăți de ecranare electromagnetică se poate obține dacă pe suprafața unei țesături se pulverizează un metal (titan, argint) utilizând tehnica magnetron sputtering [10]. De asemenea, în literatura de specialitate sunt raportate cercetări privind utilizarea matricii polimerice PVA cu conținut de titan, otel sau cupru [11, 12], pe baza de Mxene PVA [12] sau MWCNT și PVA [14] depuse pentru a realiza ecran multistrat pentru atenuare electromagnetică [11].

Suportul textil A se realizează, prin țesere pe mașini de țesut convenționale, și are în urzeală și bătătură fire cu densitatea de lungime 50x2 tex din 100% fibre de bumbac, desimea în urzeală 58...68 fire/10 cm, iar în bătătură 68...78 fire/10 cm, cu legătura pânză. Masa pe unitatea de suprafață a țesăturii A este cuprinsă între 126 și 132 g/m².



Procedul de realizare a materialului compozit B1 sau B2, conform invenției, se compune din operațiile de pregătire a suportului țesut A constând în tratare prin ultrasonare în baie de apă distilată, operația de imersare a țesăturii A în dispersia polimerică D1 pe bază de PVP, PVA și grafit, respectiv în dispersia polimerică D2 pe bază de PVP, PEG și grafit la temperatura de 70...80° C timp de 80...120 minute, și operația de uscare liberă la 16...20° C timp de 24 de ore sau uscare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 160...175° C, timp de 3...5 minute.

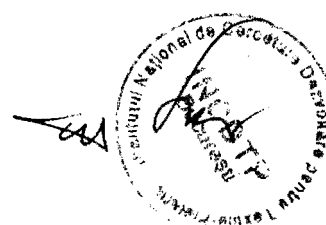
Operațiile de funcționalizare prealabilă a țesăturii A constau în tratare prin ultrasonare pentru îmbunătățirea hidrofiliei și capacității de absorbție a substanțelor polimerice, astfel încât suportul textil să devină o suprafață de contact stabilă și curățată în profunzime, la care substanțele din dispersiile polimerice D1 sau D2 (de exemplu: PVP/PVA și grafit sau PVP/PEG și grafit) să adere în strat continuu și uniform la suprafața țesăturii, și să asigure un nivel al rezistenței de suprafață cuprinse între $10^3 \dots 10^4 \Omega$ pe suprafața țesăturii A.

Operațiile de realizare a materialelor compozite B1 sau B2 constau în:

- funcționalizarea țesăturii crude A, pentru îmbunătățirea hidrofiliei suprafeței prin ultrasonare în apă distilată timp de 20...25 minute la temperatura 70...75° C, utilizând o putere de ultrasonare de 100% la o frecvență de 37 KHz.
- imersarea țesăturii A în dispersiile polimerice D1 sau D2 pe bază matrice polimerică PVP/PVA și grafit, respectiv PVP/PEG și grafit la temperatura de 70...80° C timp de 80...120 minute, urmată de fixare prin uscare liberă la temperatura de 16...20° C, timp de 24 de ore pentru obținerea unui compozit textil conductiv, având rezistența de suprafață $10^3\text{-}10^4 \Omega$.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- prin procedeele de imersare a suportului textil A în dispersiile polimerice D1 sau D2 pe bază de PVP/PVA, respectiv PVP/PEG și grafit se pot obține compozite cu proprietăți adecvate pentru utilizarea ca ecrane de atenuare electromagnetică;
- datorită funcționalizării prin ultrasonare în apă distilată, țesătura crudă nefinisată A, inițial hidrofobă, devine hidrofilă și permite aderarea substanțelor din dispersiile polimerice D1 sau D2 la suprafața textilă fără a mai fi necesare procedeele clasice de finisare textilă;
- datorită fixării termice, substanțele din dispersiile D1 sau D2 se fixează pe țesătură A și permit obținerea de suprafețe textile conductive având valori ale rezistenței de suprafață cuprinse între $10^3 \dots 10^4 \Omega$;
- datorită uscării libere, suprafața textilă A devine electroconductivă după uscarea liberă la temperatura de 16...20° C, timp de 24 de ore având valoarea rezistenței de suprafață $10^3\text{-}10^4 \Omega$ specifică materialelor conductive;



- datorită funcționalizării prin imersare în dispersiile polimerice D1 sau D2 pe bază grafit, materialul compozit poate fi utilizat la realizarea unor ecrane pentru atenuare electromagnetică.

Caracterul de noutate al invenției constă în aceea că, dispersia polimerică (D1 sau D2) obținute în principal din polivinilpirolidonă, alcool polivinilic, polietilenglicol și grafit este uniformă, și conferă suportului textil A, după imersare timp de 80-120 minute la o temperatură între 70-80° C, proprietăți electroconductive prezentând valori ale rezistenței electrice de suprafață ($10^3 - 10^4 \Omega$) specifice materialelor conductive.

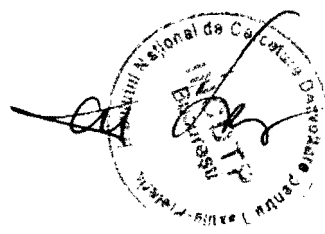
De asemenea, caracterul de noutate constă și în funcționalizarea țesăturii crude A în prealabil în baie de ultrasonare, pentru îmbunătățirea hidrofiliei și capacității de absorbție a substanțelor polimerice, dar și în realizarea materialelor compozite B1 sau B2 electroconductive prin imersarea țesăturii A în dispersiile polimerice D1 sau D2 pe bază de grafit.

Exemplu de realizare

Conform exemplului de realizare a invenției, suportul textil țesut (A) se realizează prin țesere pe mașini convenționale. Astfel, într-o urzeală alcătuită din fire din bumbac 100%, răsucite, cu densitatea de lungime 50x2 tex și desimea în urzeală 58...68 fire/10 cm se introduce bătătura, din fire filate din 100% bumbac cu densitatea de lungime 50x2 tex și desimea în bătătură 68...78 fire/10 cm. Se realizează o țesătură cu legatura pânză (A), având masa pe unitatea de suprafață a țesăturii 126 și 132 g/m², grosime 0.8...0.9 mm și permeabilitatea la aer 3250...3300 l/m²/sec la presiune de 100 Pa.

Pentru tratarea țesăturii (A) se realizează o dispersie polimerică (D1 sau D2) pe bază de 96...97.5% apa distilată, 1...0.5% polivinilpirolidonă, 3...2% grafit și 3500...4500 μl soluție de alcool polivinilic sau polietilenglicol.

Procedeul de realizare a dispersiilor conductive (D1 sau D2) conform invenției constă în amestecarea pe baza procedurii mecanic a apei distilate cu polivinilpirolidona (PVP) și grafit, timp de 3...5 minute, urmat de introducerea soluției de PVA sau PEG, în timp ce se amestecă. Dispersia se supune ultrasonării timp de 25...30 de minute la temperatura de 60...75° C și la puterea de 280 W. Țesătura realizată (A) se imersează în dispersia D1 sau D2 și este tratată prin ultrasonare cu ajutorul unui aparat model ELMA Elmasonic P300H la temperatura de 70...80° C timp de 80...120 minute, urmată uscare liberă timp de 24 de ore și/sau reticulare la 160...175° C, timp de 3...5 cu ajutorul unui aparat model TFO/S 500 mm Roaches.



Bibliografie

1. CN102061545B, Flexible apertured electromagnetic shielding textile and preparation method thereof,
2. Li, J., Wang, L., Luo, H., Gao, Q., Chen, Y., Xiang, J., Yan, J. and Fan, H., 2022. Sandwich-like high-efficient EMI shielding materials based on 3D conductive network and porous microfiber skeleton. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 655, p.130163.
3. CN102122534A, Strong electromagnetic radiation protective clothing
4. CN106149162A, A kind of Electromagnetically shielding fabrics with electric conductivity periodic structure and preparation method
5. Slinkard, M.D., Maupin, J.M. and Eastman, S.J., HUMAN ENERGY CONCEALMENT SYSTEMS LLC, 2013. Methods and apparel for attenuating electromagnetic fields emanating from a person in a human adversarial situation. U.S. Patent 8,410,461.
6. Maity, S., Singha, K., Debnath, P. and Singha, M., 2013. Textiles in electromagnetic radiation protection. *Journal of Safety Engineering*, 2(2), pp.11-19.
7. CN100507081C, Composite preparation method of vacuum sputtering coating and chemical coating for electromagnetic wave screen fabric and product thereof
8. Rubežienė, V. and Varnaitė-Žuravliova, S., 2020. EMI shielding textile materials. In *Materials for Potential EMI Shielding Applications* (pp. 357-378). Elsevier.
9. Safdar, F., Ashraf, M., Javid, A. and Iqbal, K., 2022. Polymeric textile-based electromagnetic interference shielding materials, their synthesis, mechanism and applications—A review. *Journal of Industrial Textiles*, 51(5_suppl), pp.7293S-7358S.
10. Jiang, S.X.K., Xu, J., Dagang, M.I.A.O., Yan, Y. and Peng, Q., Hong Kong Research Institute of Textiles and Apparel Ltd, 2020. Functional curtain fabric with anhydrous coating layer and method for manufacturing same. U.S. Patent Application 16/495,982.
11. Jiang, S., Xu, J., Chen, Z., Guo, R., Miao, D., Peng, L., Wang, Y. and Shang, S., 2018. Enhanced electro-conductivity and multi-shielding performance with copper, stainless steel and titanium coating onto PVA impregnated cotton fabric. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(7), pp.5624-5633.
12. Geetha, S., Satheesh Kumar, K.K., Rao, C.R., Vijayan, M. and Trivedi, D.C., 2009. EMI shielding: Methods and materials—A review. *Journal of applied polymer science*, 112(4), pp.2073-2086.
13. Yao, Y., Jin, S., Wang, M., Gao, F., Xu, B., Lv, X. and Shu, Q., 2022. Mxene hybrid polyvinyl alcohol flexible composite films for electromagnetic interference shielding. *Applied Surface Science*, 578, p.152007.
14. Yun, J., Im, J.S., Lee, Y.S. and Kim, H.I., 2010. Effect of oxyfluorination on electromagnetic interference shielding behavior of MWCNT/PVA/PAAc composite microcapsules. *European Polymer Journal*, 46(5), pp.900-909.



REVENDICĂRI

1. Compoziția dispersiei polimerice D1 se **caracterizează prin aceea că** este obținută din 96...97.5% apă distilată, 1...0.5% polivinilpirolidonă, 3...2% grafit și 3500...4500 μ l soluție de alcool polivinilic.
2. Compoziția dispersiei polimerice D2 se **caracterizează prin aceea că** este obținută din 96...97.5% apă distilată, 1...0.5% polivinilpirolidonă, 3...2% grafit și 3500...4500 μ l soluție de polietilenglicol.
3. Procedul de obținere a dispersiei polimerice D1 cu conținut de grafit **conform revendicării 1**, constă în aceea că dispersia D1 este obținută pe baza amestecării mecanice a apei distilate cu polivinilpirolidona (PVP) și grafit, timp de 3...5 minute, urmat de introducerea soluției de PVA, în timp ce se amestecă. Dispersia se supune ultrasonării timp de 25...30 de minute la temperatura de 60...75° C și la puterea de 280 W.
4. Procedul de obținere a dispersiei polimerice D2 cu conținut de grafit conform revendicării 2, constă în aceea că dispersia D2 este obținută pe baza amestecării mecanice a apei distilate cu polivinilpirolidona (PVP) și grafit, timp de 3...5 minute, urmat de introducerea polietilenglicolului, în timp ce se amestecă. Dispersia se supune ultrasonării timp de 25...30 de minute la temperatura de 60...75° C și la puterea de 280 W.
5. Compozitul textil (B1 sau B2) cu proprietăți electroconductive se **caracterizează prin aceea că** este funcționalizat prin imersarea țesăturii A în dispersia polimerică D1 sau D2 pe baza de grafit, având compozițiile **conform revendicării 1, respectiv conform revendicării 2** și fiind obținute **conform revendicării 3, respectiv conform revendicării 4** la temperatura de 70...80° C timp de 80...120 minute, urmată de fixare prin uscare liberă la 16...20° C timp de 24 de ore și/sau uscare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 160...175° C, timp de 3...5 minute.



FIGURI

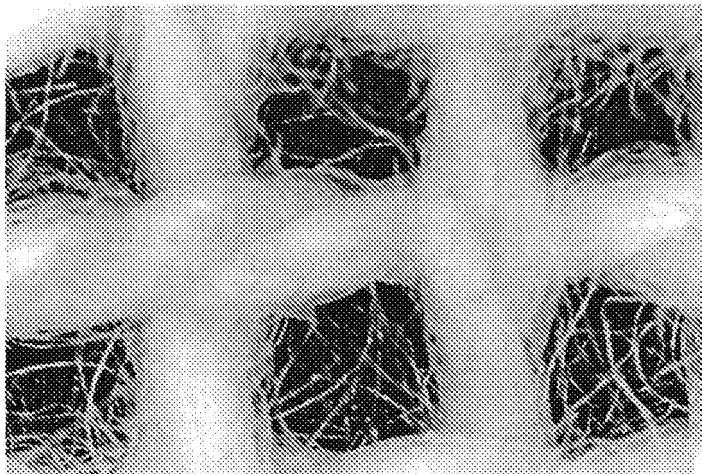


Figura 1. Suport textil țesut A inițial. Analiza suprafeței prin microscopie digitală



Figura 2. Compozit funcționalizat B1 prin imersarea țesăturii A în dispersia polimerică D1 pe bază de PVP/PVA și grafit. Analiza suprafeței prin microscopie digitală



Figura 3. Compozit funcționalizat B2 prin imersarea țesăturii A în dispersia polimerică D2 pe bază de PVP/PEG și grafit. Analiza suprafeței prin microscopie digitală

