(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) 125316 A2
(51) Int.Cl.
D06P 1/16 (2006.01)

(12) # CERERE DE BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00698**

(22) Data de depozit: **11.09.2008**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2010 BOPI nr. **3/2010**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ŞI PETROCHIMIE - ICECHIM,**
SPLAIUL INDEPENDENŢEI, NR. 202, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **RĂDIŢOIU VALENTIN,**
STR. PETRE ANTONESCU, NR. 5, BL. T3C, ET. 3, AP. 18, SECTOR 2, BUCUREŞTI, B, RO;
• **AMĂRIUŢEI VIORICA,**
BD TIMIŞOARA, NR. 69, BL. C13, SC. C, ET. 9, AP. 114, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO;
• **RĂDIŢOIU ALINA,**
STR. PETRE ANTONESCU, NR. 5, BL. T3C, ET. 3, AP. 18, SECTOR 2, BUCUREŞTI, B, RO;
• **WAGNER LUMINIŢA EUGENIA,**
STR. ROTUNDĂ, NR. 4 BIS, BL. H19B, SC. B, ET. 2, AP. 31, SECTOR 3, BUCUREŞTI, B, RO;
• **ARDELEANU PETREA,**
STR. DRUMUL GILĂULUI, NR. 1P, SECTOR 4, BUCUREŞTI, B, RO

(54) # PROCEDEU DE APLICARE PE FIBRELE TEXTILE A UNOR HIBRIZI ORGANIC-ANORGANICI CU CROMOGENI NEIONICI ÎN SISTEMELE SOL-GEL

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la un procedeu de vopsire a unor fibre naturale sau sintetice. Procedeul conform invenţiei constă din depunerea pe fibra textilă, prin impregnare, a unei flote care conţine 20...60% tetraetilortosilicat, 1...15% agent de ancorare, 1...30% un agent de modificare, 0,1...5% un cromogen neionic, 0,05...0,5% catalizator acid, 10...40% solvent, 0,5...5% un agent de reticulare, respectiv, de complexare, 5...20% un solvent auxiliar şi 10...40% apă, urmată de uscare la temperatura de 20...25°C, timp de 2 h, termofixarea vopsirii la 100...140°C, timp de 10...60 min, şi clătirea în apă curgătoare.

Revendicări: 8

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

RO 125316 A2

PROCEDEU DE APLICARE PE FIBRELE TEXTILE A UNOR HIBRIZI ORGANIC-ANORGANICI CU CROMOGENI NEIONICI ÎN SISTEME SOL-GEL

Invenția se referă la un procedeu de vopsire a fibrelor textile naturale şi sintetice, ca atare sau în amestec, cu hibrizi organic-anorganici cu cromogeni neionici, în sisteme sol-gel,, amestecuri destinate realizării de fire, tricoturi, tesături.

Sunt cunoscute procedee clasice de vopsire a fibrelor textile naturale şi sintetice cu coloranți specifici pentru fiecare tip de fibră în parte, respectiv coloranți direcți, reactivi şi de cadă pentru fibrele celulozice, coloranți acizi, metal-complecşi şi reactivi pentru fibre proteice precum şi coloranți neionici (de dispersie) pentru fibrele poliesterice.

Aceste procedee prezintă o serie de dezavantaje legate de faptul că se lucrează cu coloranți specifici fiecărui tip de fibră, procesele fiind scumpe din punct de vedere al operării. În cazul vopsirii amestecurilor de fibre naturale şi sintetice este necesară selecția tipurilor de coloranți pentru fiecare tip de fibră în parte, procesele sunt consumatoare de timp la vopsirea din băi succesive, iar în cazul aplicării din baie unică conținând amestecul coloranților selecționați, rezistențele umede ale materialelor vopsite sunt slabe, iar apele reziduale au un conținut ridicat de colorant.

Sunt cunoscute procedee care constau într-o primă etapă în modificarea componentei naturale prin reacție chimică cu diferiți compuşi pentru creşterea afinității fibrei pentru coloranții de dispersie, urmată de vopsirea fibrelor astfel modificate cu coloranți de dispersie selecționați **(US 4563189, 4950301, WO 9512585)**.

Dezavantajele acestor procedee constau în : efectuarea vopsirii în două etape (modificarea chimică a fibrelor naturale urmată de vopsirea propriu-zisă cu coloranți neionici) procese consumatoare de timp, iar rezistențele la spălare în cazul vopsirilor obținute sunt slabe.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea componentelor şi a proporțiilor acestora în solul pentru vopsirea fibrelor naturale sau sintetice, ca atare sau aflate în amestec, cu hibrizi organic-anorganici cu cromogeni neionici într-o singură baie, obținându-se vopsiri cu rezistențe umede şi chimice mari, rezistență termică şi fotochimică ridicată, în condițiile în care, mai mult, în funcție de componentele flotei se pot obține variații mari ale culorii obținute cu acelaşi tip de cromogen, prin variația vecinătăților acestuia în matricea anorganică.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că fibrele naturale sau sintetice aflate ca atare sau în amestec pot fi vopsite din baie unică, în nuanțe uniforme, cu hibrizi organic-anorganici în care cromogenul neionic (colorant de dispersie) este fie înglobat în matricea anorganică (hibrizi de ordinul I), fie legat chimic de aceasta (hibrizi de

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ŞI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2008 00698
Data depozit 11 -09- 2008

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie şi Petrochimie ★ ICECHIM ★ Bucuresti 3

ordinul II), iar hibridul este legat covalent de grupări funcționale existente în structura fibrelor textile.

Procedeul de vopsire conform invenției constă în impregnarea la temperatura de 20 - 25^{0}C a fibrelor textile naturale sau sintetice, ca atare sau în amestec, cu un grad de preluare al flotei de 60 - 100%, cu un sol care conține 20-60% tetraetilortosilicat, 1-15% agent de ancorare, 1-30% agent de modificare, 0,1-5% cromogen neionic, 0,05-0,5% catalizator acid, 10-40% alcool, 0,5-5% agent de reticulare, 0,5-5% agent de complexare, 5-20% solvent auxiliar şi 10-40% apă, după care materialul textil se supune depozitării în stare umedă, uscării şi termofixării la 100-140^{0}C. După funcționalizare, epruvetele vopsite sunt clătite cu apă curgătoare urmând a fi supuse testului de determinare a rezistențelor la spălare.

Agentul de ancorare poate fi ales dintre 3-cloropropiltrietoxisilan, 3-cloropropiltrimetoxisilan, 3-glicidoxipropiltrietoxisilan, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 3-izocianatopropiltrietoxisilan, 3-izocianatopropiltrimetoxisilan, 3-aminopropiltrietoxisilan, 3-aminopropiltrimetoxisilan, etc, agentul de modificare poate fi ales dintre metiltrietoxisilan, octiltrietoxisilan, 3-mercaptopropiltrietoxisilan, 3-mercaptopropiltrimetoxisilan, 3-acriloxipropiltrietoxisilan, 3-acriloxipropiltrimetoxisilan, viniltrietoxisilan, feniltrietoxisilan, dodeciltrietoxisilan, etc, catalizatorul acid poate fi acid clorhidric, acid sulfuric, acid p-toluensulfonic, acid trifluoracetic, acid formic, acid acetic, etc, alcoolul poate fi metanol, etanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerină, etc.

Agentul de reticulare poate fi ales dintre izopropoxid de staniu, izopropoxid de titan, izopropoxid de zirconiu, izopropoxid de aluminiu, izopropoxid de molibden, izopropoxid de fier, izopropoxid de zinc, etc, agentul de complexare poate fi anhidrida ftalică, anhidrida maleică, acetilacetona, benzoilacetona, esterul acetilacetic, etc, iar solventul auxiliar poate fi ales dintre : acetonă, metiletilcetonă, tetrahidrofuran, 1,4-dioxan, N,N-dimetilformamidă, N-metilpirolidonă, etc.

Cromogenii neionici pot fi coloranți de dispersie , în special dintre cei care au în structură grupe hidroxietil cum ar fi : Roşu de Dispersie 1 (C.I. 11110), Roşu de Dispersie 5 (C.I. 11215), Roşu de Dispersie 7 (C.I. 11150), Roşu de Dispersie 13 (C.I. 11115), Roşu de Dispersie 16 (C.I. 11225), Roşu de Dispersie 17 (C.I. 11210), Roşu de Dispersie 19 (C.I. 11130), Violet de Dispersie 12 (C.I. 11120), Violet de Dispersie 13 (C.I. 11195), Violet de Dispersie 24 (C.I. 11200), Albastru de Dispersie 3 (C.I. 61505), Albastru de Dispersie 7 (C.I. 62500), Albastru de Dispersie 23 (C.I. 61545), Albastru de Dispersie 34 (C.I. 61510), Negru de Dispersie 4 (C.I. 11220), precum şi derivați cu grupe trietoxisilan ai acestor cromogeni obținuți în urma reacției cu 3-izocianatopropiltrietoxisilan.

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie ★ ICECHIM Bucuresti 3

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje :

- micşorarea costurilor produselor textile prin reducerea cheltuielilor materiale, energetice şi de manoperă pentru operația de vopsire prin reducerea timpului de vopsire la o singură etapă cu utilizarea aparaturii de vopsire uzuale şi a unei singure clase de coloranți, respectiv coloranți de dispersie, coloranți relativ ieftini în comparație cu alte clase tinctoriale;
- îmbunătățirea calității materialelor textile prin tratarea fibrelor cu hibrizii organic-anorganici în procesele sol-gel are efect benefic asupra rezistențelor la lumină, rezistențelor la spălare, proprietăților ignifuge şi de hidrofobizare, cât şi asupra stabilității dimensionale şi a reducerii şifonabilității;
- reducerea cheltuielilor pentru epurarea eventualelor flote reziduale şi a apelor de spălare, hibrizii organic-anorganici cu coloranți neionici fiind mai uşor de îndepărtat datorită insolubilității lor în apă.

Se prezintă în continuare, 7 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. O țesătură din fibre celulozice de 10 g, se impregnează cu 50 g sol care conține 10 g tetraetilortosilicat, 1 g 3-cloropropiltrietoxisilan, 2,5 g metiltrietoxisilan, 0,25 g Roşu de Dispersie 1 (C.I. 11110), 0,05 g acid clorhidric, 15 g 2-propanol, 0,5 g izopropoxid de titan, 0,2 g anhidrida ftalică, 5,5 g tetrahidrofuran şi 15 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 80%, se depozitează în stare umedă 2 ore, se usucă şi se termofixează o oră la 120^{0}C. Se îndepărtează agentul de modificare nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roşu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 3 pentru schimbarea culorii, 3-4 pentru cedarea pe lână şi 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 2. O țesătură din fibre proteice de 10 g, se impregnează cu 50 g sol care conține 10 g tetraetilortosilicat, 4 g 3-cloropropiltrimetoxisilan, 2,5 g octiltrietoxisilan, 0,25 g Albastru de Dispersie 23 (C.I. 61545), 0,05 g acid formic, 12,5 g etanol, 1 g izopropoxid de staniu, 0,7 g anhidrida maleică, 6,5 g 1,4-dioxan şi 12,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 100%, se depozitează în stare umedă 2 ore, se usucă şi se termofixează o oră la 120^{0}C. Se îndepărtează agentul de modificare nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de albastru, rezistențele vopsirilor la spălare determinate

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie şi Petrochimie ★ ICECHIM ★ București 3

conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 4 pentru cedarea pe lână şi 4 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 3. O țesătură din fibre poliesterice de 10 g, se impregnează cu 50 g sol care conține 12,5 g tetraetilortosilicat, 5 g 3-glicidoxipropiltrietoxisilan, 1 g feniltrietoxisilan, 0,5 g Roşu de Dispersie 17 (C.I. 11210), 0,1 g acid acetic,10 g metanol, 0,75 g izopropoxid de titan, 0,15 g benzoilacetona, 2,5 g tetrahidrofuran şi 17,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 60%, se depozitează în stare umedă 2 ore, se usucă şi se termofixează o oră la 120^{0}C. Se îndepărtează agentul de modificare nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roşu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 3 pentru cedarea pe lână şi 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 4. O țesătură din fibre celulozice de 10 g, se impregnează cu 50 g sol care conține 12,5 g tetraetilortosilicat, 3,5 g 3-cloropropiltrietoxisilan, 10 g feniltrietoxisilan, 1 g Roşu de Dispersie 1 (C.I. 11110), 0,2 g acid clorhidric, 9,5 g etanol, 1,5 g izopropoxid de titan, 0,3 g anhidrida ftalică, 4 g tetrahidrofuran şi 7,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 80%, se depozitează în stare umedă 2 ore, se usucă şi se termofixează o oră la 120^{0}C. Se îndepărtează agentul de modificare nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roşu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 4 pentru cedarea pe lână şi 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 5. O țesătură din fibre proteice de 10 g, se impregnează cu 50 g sol care conține 15 g tetraetilortosilicat, 4 g 3-izocianatopropiltrimetoxisilan, 5 g feniltrietoxisilan, 1,25 g Albastru de Dispersie 23 (C.I. 61545), 0,1 g acid formic, 7,5 g etanol, 0,65 g izopropoxid de staniu, 1,5 g anhidrida maleică, 5 g N,N-dimetilformamidă şi 10 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 100%, se depozitează în stare umedă 2 ore, se usucă şi se termofixează o oră la 110^{0}C. Se îndepărtează agentul de modificare nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de albastru, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 3-4 pentru schimbarea culorii, 4 pentru cedarea pe lână şi 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 6. O țesătură din fibre poliesterice de 10 g, se impregnează cu 50 g sol care conține 22,5 g tetraetilortosilicat, 5 g 3-cloropropiltrietoxisilan, 2 g metiltrietoxisilan, 2 g Roşu de Dispersie 17 (C.I. 11210), 0,25 g acid trifluoroacetic, 6,25 g propilenglicol, 1,5 g izopropoxid de titan, 0,5 g anhidrida maleică, 2,5 g metiletilcetonă şi 7,5 g apă, se stoarce uniform la un grad de

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie şi Petrochimie ★ ICECHIM Bucuresti 3

retenție al flotei de 60%, se depozitează în stare umedă 2 ore, se usucă şi se termofixează o oră la 130^{0}C. Se îndepărtează agentul de modificare nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roşu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 3-4 pentru cedarea pe lână şi 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Exemplul 7. O țesătură de amestec din fibre poliesterice şi fibre celulozice (PES/Bbc – 67/33) de 10 g, se impregnează cu 50 g sol care conține 14 g tetraetilortosilicat, 5 g 3-glicidoxipropiltrietoxisilan, 3,5 g octiltrietoxisilan, 1 g Roşu de Dispersie 19 (C.I. 11130), 0,2 g acid acetic, 10 g etanol, 2 g izopropoxid de titan, 2 g anhidrida ftalică, 5,3 g N,N-dimetilformamidă şi 7 g apă, se stoarce uniform la un grad de retenție al flotei de 60%, se depozitează în stare umedă 2 ore, se usucă şi se termofixează o oră la 120^{0}C. Se îndepărtează agentul de modificare nefixat pe fibră prin spălare cu apă curgătoare, după care epruvetele sunt supuse testului de rezistență la spălare. Se obțin materiale vopsite uniform în nuanțe de roşu, rezistențele vopsirilor la spălare determinate conform standardelor ISO fiind 4 pentru schimbarea culorii, 4 pentru cedarea pe lână şi 4-5 pentru cedarea pe bumbac.

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie ★ ICECHIM ★ București

a-2008-00698--
11 -09- 2008

Revendicări

1. Procedeu de vopsire a fibrelor textile naturale şi sintetice, ca atare sau în amestec, cu hibrizi organic-anorganici cu cromogeni neionici, constând în aceea că se supun impregnării cu un sol care conţine 20-60% tetraetilortosilicat, 1-15% agent de ancorare, 1-30% agent de modificare, 0,1-5% cromogen neionic, 0,05-0,5% catalizator acid, 10-40% alcool, 0,5-5% agent de reticulare, 0,5-5% agent de complexare, 5-20% solvent auxiliar şi 10-40% apă, urmat de depozitare în stare umedă, uscare şi termofixare la 100-140^{0}C.

2. Procedeu de vopsire conform revendicării 1 constând în aceea că agenţii de ancorare sunt aleşi dintre : 3-cloropropiltrietoxisilan, 3-cloropropiltrimetoxisilan, 3-glicidoxipropiltrietoxisilan, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan, 3-izocianatopropiltrietoxisilan, 3-izocianatopropiltrimetoxisilan, 3-aminopropiltrietoxisilan, 3-aminopropiltrimetoxisilan.

3. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că agenţii de modificare sunt aleşi dintre : metiltrietoxisilan, octiltrietoxisilan, 3-mercaptopropiltrietoxisilan, 3-mercaptopropiltrimetoxisilan, 3-acriloxipropiltrietoxisilan, 3-acriloxipropiltrimetoxisilan viniltrietoxisilan, feniltrietoxisilan, dodeciltrietoxisilan.

4. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că alegerea catalizatorului acid se face dintre : acid clorhidric, acid sulfuric, acid p-toluensulfonic, acid trifluoracetic, acid formic, acid acetic.

5. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că alcoolul poate fi ales dintre : metanol, etanol, izopropanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerină.

6. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că agentul de reticulare este ales dintre : izopropoxid de staniu, izopropoxid de titan, izopropoxid de zirconiu, izopropoxid de aluminiu, izopropoxid de molibden, izopropoxid de fier, izopropoxid de zinc.

7. Procedeu de vopsire, conform revendicării1, caracterizat prin aceea că agentul de complexare este ales dintre : anhidridă ftalică, anhidridă maleică, acetilacetonă, benzoilacetonă, ester acetilacetic.

8. Procedeu de vopsire, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că solventului auxiliar poate fi ales dintre : acetonă, metiletilcetonă, tetrahidrofuran, 1,4-dioxan, N,N-dimetilformamidă, N-metilpirolidonă.

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie ★ ICECHIM ★ Bucureşti