



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00649

(22) Data de depozit: 27/10/2021

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. 4/2023

(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) **COMPOZITE CU PROPRIETĂȚI ANTISTATICE
ȘI CONDUCTIVE FUNCȚIONALIZATE CU HIDROGELURI
PE BAZĂ DE CHITOSAN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la compozite textile cu proprietăți antistatice și conductive funcționalizate cu hidrogeluri pe bază de chitosan, procedeu de obținere și de funcționalizare, compozitele textile fiind destinate realizării de electrozi textili, senzori sau materiale compozite antistatice. Procedeu de funcționalizare a compozitului textil, conform invenției, are următoarele etape:

a) pregătirea unei țesături (B) textile prin fierbere - albire și clătiri succesive,

b) aplicarea, prin procedeul raclării sau peliculizării, pe suprafața țesăturii (B) a unui film (A) polimeric cu următoarea compoziție exprimată în procente masice: 1...2% acid acetic, 92...95% apă distilată, 2...1% chitosan cu masă moleculară mică sau mare și 5...2% microparticule de Cu cu dimensiunile cuprinse între 14...25 μm ,

c) reticulare controlată, utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură cuprinsă între 140...160°C, timp de 3...5 minute,

în urma căruia se obțin suprafețe cu proprietăți electroconductive având rezistențe electrice de suprafață cuprinse între $10^3...10^4 \Omega$, specifice materialelor conductive, respectiv proprietăți antistatice cuprinse între $10^7...10^{11} \Omega$. Procedeul, conform invenției, constă în obținerea filmului (A) polimeric din hidrogeluri pe bază de matrice polimerică chitosan cu masă moleculară mică sau mare, apă distilată, acid acetic și cu conținut de microparticule de Cu, prin amestecarea tuturor componentelor timp de 2...5 min. cu ajutorul unui agitator mecanic, iar după 24 ore în soluția de chitosan pe bază de apă distilată și acid acetic se adaugă microparticulele de Cu și se amestecă cu un agitator mecanic timp de 5...10 minute.

Revendicări: 3

Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 22 0649
Data depozit ...27.10.2021...

DESCRIERE

Compozite cu proprietăți antistatice și conductive funcționalizate cu hidrogeluri pe bază de chitosan

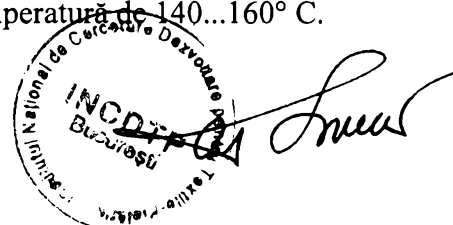
Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui compozit electroconductiv și compoziția chimică a unor hidrogeluri, pe bază de chitosan și microparticule de cupru, cu proprietăți electroconductive, destinate realizării de electrozi textili, senzori sau materiale compozite antistatice. Materialul compozit este obținut pe baza unor hidrogeluri A (pe bază de acid acetic, chitosan, apă distilată, microparticule de Cu) care sunt depuse pe țesătura B din bumbac 100% prin procedeul raclării sau peliculizării. Astfel, pe țesătura B se poate depune prin raclare sau peliculizare un film subțire din hidrogelul A pe bază de matrice polimerică chitosan, acid acetic, apă distilată și microparticule de Cu cu dimensiuni între 14...25 μm , urmată de reticulare la temperatura de 140...160° C, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire și clătiri successive.

Cercetările științifice arată faptul că filmele polimerice bază de chitosan au proprietăți antibacteriene [1], fotocatalitice [1, 2], antimicrobiene [3, 4] și pot fi utilizate pentru absorbția metalelor grele din apele uzate [5, 6, 7] sau pentru realizarea biosenzorilor de gaz (detectors pentru concentrația de acetonă în aerul expirat) utilizați în cazul diabetului [8, 9, 10].

La nivel mondial există brevetele **US8562809B2**, **US20190391101A1**, **US11070148B2**, **US10472500B2**, **US20210077656A1** și **US20210087718A1** care prezintă invenții ale unor materiale compozite pe bază de chitosan pentru realizarea senzorilor de gaz, nanogeneratoare triboelectrice cu electrozi pe bază de filme biopolimerice din chitosan și a biosenzorilor [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Pentru obținerea electrozilor textili se utilizează frecvent hidrogeluri, dar și electrozi din 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.

Procedeul 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 pe bază de chitosan și microparticule de Cu prin procedeul raclării sau peliculizării pe țesătura B și operația de reticulare la temperatură de 140...160° 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 (A) pe bază de matrice polimerică din chitosan cu masă moleculară mică sau mare, apă distilată, acid acetic și microparticule de cupru (Cu), să adere mai bine, în strat continuu la suprafața țesăturii și să asigure un nivel al rezistenței electrice de suprafață cuprins între $10^3...10^4 \Omega$ (specific materialelor conductive) în cazul depunerii pe suprafața țesăturii B a unui film subțire de hidrogel pe bază de chitosan cu masa moleculară mică, respectiv de $10^7...10^{11} \Omega$ (specific materialelor antistatice) în cazul depunerii pe suprafața țesăturii B a unui film subțire de hidrogel pe bază de chitosan cu masă moleculară mare.

Operația de realizare a materialului compozit constă în:

-depunerea filmului polimeric electroconductiv A, din hidrogel pe bază de matrice polimerică chitosan cu masă moleculară mică sau mare, apă distilată, acid acetic și microparticule metalice de cupru, cu dimensiuni între 14...25 μm , prin procedeul raclării sau peliculizării pe țesătura B, urmată de reticulare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 140...160 °C, timp de 3...5 minute.

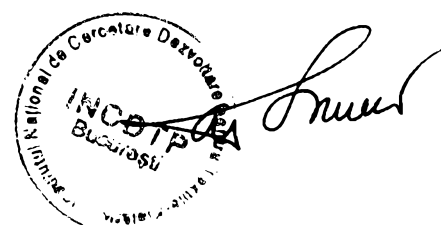
Obținerea filmului electroconductiv A pe bază de matrice polimerică chitosan, apă distilată, acid acetic și cu conținut de microparticule de cupru, se realizează prin reticulare la temperaturi de 140...160° C, timp de 3...5 minute, prin convecție, de preferință utilizând un sistem de încălzire cu aer cald pe bază de rezistențe electrice.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- prin procedeul de raclare sau peliculizare se pot obține compozite textile electroconductive pentru electrozi textili, senzori sau materiale compozite antistatice;
- datorită reticulării termice, filmul polimeric pe baza de hidrogel A se fixează pe țesătura B și permite obținerea de electrozi textili având o rezistența de suprafață scăzută, cu valori cuprinse între $10^3 \dots 10^4 \Omega$ sau $10^7 \dots 10^{11} \Omega$.
- datorită filmului polimeric A pe bază de matrice polimerică chitosan cu masă moleculară mică sau mare, apă distilată, acid acetic și cu conținut de microparticule de Cu, suprafața textilă devine electroconectivă după reticularea la temperatura de $140 \dots 160^\circ \text{C}$ timp de $3 \dots 5$ minute.
- datorită conținutului de microparticule de cupru cu dimensiuni între $14 \dots 25 \mu\text{m}$, materialul compozit poate fi utilizat la realizarea unor electrozi textili, senzori sau materiale compozite antistatice.
- datorită filmului polimeric A pe bază de matrice polimerică chitosan cu masă moleculară mică, apă distilată, acid acetic și microparticule de Cu depuse prin raclare sau peliculizare și reticulate pe suprafața țesăturii B, se obține un compozit conductiv având rezistența electrică de suprafață între $10^3 - 10^4 \Omega$.
- datorită filmului polimeric A pe bază de matrice polimerică chitosan cu masă moleculară mare, apă distilată, acid acetic și microparticule de Cu depuse prin raclare sau peliculizare și reticulate pe suprafața țesăturii B, se obține un compozit cu proprietăți antistatice având rezistența electrică de suprafață între $10^7 - 10^{11} \Omega$.

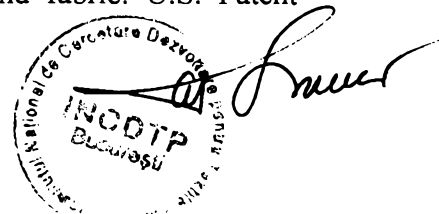
Caracterul de noutate al invenției constă în aceea că, filmul polimeric A obținut din hidrogeluri pe bază de matrice polimerică chitosan, apă distilată, acid acetic și microparticule de Cu este uniform, aderent la suprafața țesăturii B și reticulează la $140 \dots 160^\circ \text{C}$ după $3 \dots 5$ minute, prezentând valori ale rezistenței electrice de suprafață specifice materialelor conductive ($10^3 \dots 10^4 \Omega$) cu potențial de utilizare pentru electrozi textili și senzori, respectiv valori ale rezistenței electrice de suprafață specifice materialelor antistatice ($10^7 \dots 10^{11} \Omega$).

De asemenea, caracterul de noutate constă și în utilizarea pentru realizarea materialului compozit a filmului polimeric electroconectiv A pe bază de matrice polimerică chitosan cu masă moleculară mică sau mare și microparticule de Cu depuse prin raclare sau peliculizare pe suprafața țesăturii B.



Bibliografie

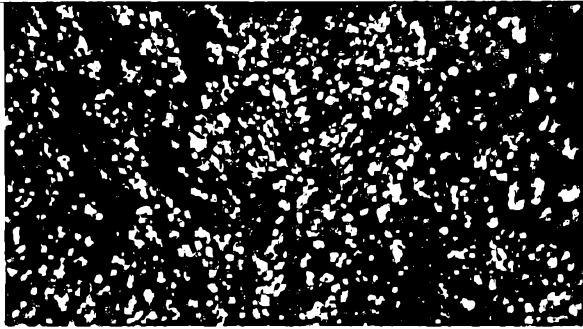
1. Haldorai, Y. and Shim, J.J. (2013), Multifunctional chitosan-copper oxide hybrid material: photocatalytic and antibacterial activities. *International Journal of Photoenergy*.
2. Jbeli, A., Hamden, Z., Bouattour, S., Ferraria, A.M., Conceição, D.S., Ferreira, L.V., Chehimi, M.M., do Rego, A.B., Vilar, M.R. and Boufi, S., 2018. Chitosan-Ag-TiO₂ films: an effective photocatalyst under visible light. *Carbohydrate polymers*, 199, pp.31-40.
3. Rabea, E.I., Badawy, M.E.T., Stevens, C.V., Smagghe, G. and Steurbaut, W., 2003. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromolecules*, 4(6), pp.1457-1465.
4. Goy, R.C., Britto, D.D. and Assis, O.B., 2009. A review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros*, 19, pp.241-247.
5. Morsi, R.E., Alsabagh, A.M., Nasr, S.A. and Zaki, M.M. (2017), Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: antimicrobial characteristics. *International journal of biological macromolecules*, 97, pp.264-269.
6. Sugunan, A., Thanachayanont, C., Dutta, J. and Hilborn, J.G. (2005), Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped gold nanoparticles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(3-4), p.335.
7. Ahmed, R.A. and Fekry, A.M. (2013), Preparation and characterization of a nanoparticles modified chitosan sensor and its application for the determination of heavy metals from different aqueous media. *Int J Electrochem Sci*, 8(3), pp.6692-6708.
8. Nasution, T.I., Nainggolan, I., Hutagalung, S.D., Ahmad, K.R. and Ahmad, Z.A. (2013), The sensing mechanism and detection of low concentration acetone using chitosan-based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, pp.522-528.
9. Nasution, T.I., Asrosa, R., Machrina, Y., Nainggolan, I., Balyan, M. and Rumansyah, R., 2017, March. Improved electrical properties of chitosan based acetone sensor by adding carboxymethylcellulose (CMC). In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 180, No. 1, p. 012018). IOP Publishing.
10. Su, Y., Yang, T., Zhao, X., Cai, Z., Chen, G., Yao, M., Chen, K., Bick, M., Wang, J., Li, S. and Xie, G., 2020. A wireless energy transmission enabled wearable active acetone biosensor for non-invasive prediabetes diagnosis. *Nano Energy*, 74, p.104941.
11. Liu, Y., Shi, X.W., Payne, G.F. and Meyer, W.L., University of Maryland at College Park, 2013. Chitosan-coated wires for biosensing. U.S. Patent 8,562,809.
12. Kim, I.D., Jeong, Y.J., Won-Tae, K.O.O. and Jang, J.S., Korea Advanced Institute of Science and Technology KAIST, 2019. Metal Oxide Nanofibers Including Functionalized Catalyst Using Chitosan-Metal Complexes, and Member for Gas Sensor, and Gas Sensor Using the Metal Oxide Nanofibers, and Method of Fabricating the Same. U.S. Patent Application 16/448,546.
13. Lin, Z.H., Chiu, C.M., Yun-Ting, J.A.O., Yi-Yun, K.E. and Yang, P.K., National Tsing Hua University, 2021. Triboelectric nanogenerator structure, sensing system and disinfecting system. U.S. Patent 11,070,148.
14. Khodagholy, D. and Jastrzebska-Perfect, P., 2021. Composites and devices for interfacing electronics to biological tissue. U.S. Patent Application 17/022,004.
15. Wu, W. and Wang, R., Purdue Research Foundation, 2019. Chitosan biopolymer and chitosan biopolymer based triboelectric nanogenerators. U.S. Patent 10,472,500.
16. Persson, T., HealthTextiles i Sverige AB, 2021. Novel yarn and fabric. U.S. Patent Application 16/772,214.



REVENDICĂRI

1. Compoziția filmului polimeric A **caracterizează prin aceea că** este obținut din 1...2% acid acetic, 92...95% apă distilată, 2...1% chitosan cu masa moleculară mică sau mare, 5...2% microparticule de Cu având dimensiunile între 14...25 μm .
2. Procedeul de obținere a compoziției filmului polimeric A din hidrogeluri pe bază de matrice polimerică chitosan cu masă moleculară mică sau mare, apă distilată, acid acetic și cu conținut de microparticule metalice (cupru) **conform revendicării 1**, constă în aceea că compoziția A este obținută prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp de 2...5 minute a următoarelor componente: apă distilată, acid acetic și chitosan cu masă moleculară mică sau mare. După 24 de ore, în soluția de chitosan pe bază de apă distilată și acid acetic se adaugă microparticulele de Cu și se amestecă cu ajutorul unui agitator mecanic timp de 5...10 minute.
3. Compozitul textil funcționalizat prin depunerea filmului polimeric A cu proprietăți electroconductive se **caracterizează prin aceea că** este funcționalizat prin aplicarea filmului subțire pe bază de hidrogel A pe suprafața țesăturii B, având compoziția **conform revendicării 1** și fiind obținut **conform revendicării 2**, prin procedeul raclării sau peliculizării pe suprafața țesăturii B, urmat de reticulare controlată, utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la temperatura de 140...160° C, timp de 3...5 minute, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire, clătiri succesive. Procedeul de funcționalizare conduc la obținerea unor suprafețe cu proprietăți electroconductive având rezistențe electrice de suprafață specifice materialelor conductive ($10^3 \dots 10^4 \Omega$), respectiv antistatice ($10^7 \dots 10^{11} \Omega$), fiind destinate realizării electrozilor textili, senzorilor sau materialelor compozite antistatice.

FIGURI



a. Compozit funcționalizat prin depunere de film polimeric pe bază de matrice chitosan cu masă moleculară mică și microparticule de Cu



b. Compozit funcționalizat prin depunere de film polimeric pe bază de matrice chitosan cu masă moleculară mare și microparticule de Cu

Figura 1. Material compozit realizat prin depunere pe suprafața țesăturii B a filmului polimeric A, pe bază de matrice polimerică din chitosan cu masa moleculară mică (a.) sau mare (b.) și microparticule de Cu