



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 36586 B1** (51) Cl. internationale : **A01N 43/54**
- (43) Date de publication : **30.06.2016**

(21) N° Dépôt : **36586**

(22) Date de Dépôt : **18.12.2013**

(71) Demandeur(s) :

- **UNIVERSITE HASSAN II CASABLANCA, 19, Rue Tarik Ibnou Ziad Casablanca (MA)**
- **ECOLE SUPERIEURE DES INDUSTRIES DE TEXTILE ET DE L'HABILLEMENT, KM 8, ROUTE D'EL JADIDA, BP 7731 OULFA CASABLANCA (MA)**
- **CENTRE NATIONAL POUR LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE, avenue allal el fassi, avenue des FAR, quartier hay ryad, 10102 RABAT F-75794 Paris Cedex 16 (MA)**

(72) Inventeur(s) : **HANNACHE HASSAN ; GMOUH SAID ; BOUKHRISS AICHA ; CHERKAOUI OMAR ; BOYER DAMIEN**

(74) Mandataire : **ABDERRAHMANE FARHATE**

(54) Titre : **GREFFAGE DES LIQUIDES IONIQUES SUR DES MATERIAUX TEXTILES PAR VOIE SOL/GEL POUR LE DEVELOPPEMENT DE TISSUS A TACHES DEDIEES**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fonctionnalisation du textile en vue de lui conférer des propriétés antibactériennes, résistance à la chaleur et/ou anti mouillabilité. Ledit procédé prévoyant de : - Formuler une solution composée d'un mélange eau/alcool, sel dérivé de siloxysilane et un acide. - Imprégner le textile dans la dite solution - Sécher le matériau textile pour assurer le greffage du substrat par réaction des groupements réactifs. - Echanger l'anion en vue de conférer au textile les propriétés recherchées si besoin.

Résumé :

L'invention concerne un procédé de fonctionnalisation du textile en vue de lui conférer des propriétés antibactériennes, résistance à la chaleur et/ou anti mouillabilité. Ledit procédé prévoyant de :

- Formuler une solution composée d'un mélange eau/alcool, sel dérivé de siloxysilane et un acide.
- Imprégner le textile dans la dite solution
- Sécher le matériau textile pour assurer le greffage du substrat par réaction des groupements réactifs.
- Echanger l'anion en vue de conférer au textile les propriétés recherchées si besoin.

Titre : Greffage de liquides ioniques sur des matériaux textiles par voie sol/gel pour le développement de tissus à tâche dédiée

Description :

30 NOV 2015

L'invention concerne un procédé de fonctionnalisation d'un textile en vue de lui conférer des propriétés antibactériennes, résistance à la chaleur et/ou anti mouillabilité audit textile, ainsi qu'un textile fonctionnalisé par mise en œuvre d'un tel procédé.

En particulier, un textile ainsi fonctionnalisé peut être utilisé dans des conditions d'exposition à la chaleur, notamment par chauffage, par exemple un vêtement de protection, de travail, militaire ou pour des applications dans l'automobile. Selon d'autres applications, le textile fonctionnalisé peut être utilisé pour la réalisation d'articles anti bactériens, sous forme d'article confectionnés blouses ou combinaisons ou sous forme de lingettes, des bandelettes non tissés ...etc.

L'invention vise à proposer un procédé de fonctionnalisation simple à mettre en œuvre et apte à conférer à un textile des propriétés antibactériennes optimales, résistance à la chaleur et/ou anti mouillabilité et ce de façon particulièrement fiable. A cet effet, selon un premier aspect, l'invention propose un procédé de fonctionnalisation d'un textile en vue de lui conférer des propriétés antibactériennes, résistant à la chaleur et/ou anti mouillabilité audit textile.

Ledit procédé comprenant les étapes prévoyant de :

- Formuler une solution constitué d'un mélange eau, alcool, un sel de siloxane et d'un acide;
- Imprégner le textile dans la dite solution
- Sécher le matériau textile pour assurer le greffage du substrat par réaction des groupements réactifs.
- Echanger l'anion en vue de conférer au textile les propriétés recherchées si besoin.

Selon un deuxième aspect, l'invention propose un textile fonctionnalisé par mise en œuvre d'un tel procédé, ledit textile comprenant un matériau apte à conférer des propriétés antibactériennes, résistance à la chaleur et/ou anti mouillabilité audit textile.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront dans la description qui suit, faite en référence aux figures annexées, dans lesquelles :

- la figure 2 est une image enregistré par un microscope électronique à balayage (MEB) d'un textile fonctionnalisé selon un mode de réalisation de l'invention ;
- Image 1 est une image montrant les propriétés anti mouillante d'un textile fonctionnalisé par mise en œuvre d'un procédé selon l'invention.

En relation avec ces figures, on décrit ci-dessous un textile A fonctionnalisé par un sel de siloxane apte à lui conférer des propriétés recherchées, ainsi qu'un procédé de fonctionnalisation d'un tel textile A.

En particulier et comme exemple, le textile A peut être un tricot, un tissu, un non-tissé ou un autre substrat d'origine textile.

Les étapes de fonctionnalisation sont listées ci-dessous :

Etape 1 : Préparation de la solution :

Les sels utilisés pour préparer la solution sont synthétisés selon le schéma réactionnel (schéma1) à partir du précurseur (3-chloropropyl) triéthoxysilane et du 1-Méthylimidazole ou de pyridine.

0,2mole (1 équivalent) du 1-Méthylimidazole ou de la pyridine et 0,2 mole (1 équivalent) du CPTS ((3-chloropropyl) triéthoxysilane) sont mis dans un ballon surmonté d'un réfrigérant sous agitation à 100 ° C dans le cas du Méthylimidazole et à 115 ° C dans le cas de la pyridine.

Après 18h, sont obtenues une huile orange dans le cas du MCPTS et une huile brunâtre dans le cas du PCPTS qui sont ensuite utilisées sans purification.

Les structures des sels obtenus ont été confirmées par RMN du proton, spectroscopie infrarouge à transformée de fourier par spectrométrie de masse.

Le procédé prévoit de formuler une solution comprenant un milieu constitué d'un mélange eau, éthanol ; le sel dérivé de siloxane , et un acide comme catalyseur selon le protocole suivant :

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant MCPTS/PCPTS, l'eau distillée, EtOH (99%) et l'HCl (37 %) sont mélangés MCPTS/ HCl/ EtOH/H₂O, 5/0,008/60/55) sous agitation pendant 3 h à 70 ° C.

Etape 2 : Les tissus sont ensuite émergés dans les sols préparés pendant une durée déterminée en fonction des propriétés souhaitées. Le tissu est ensuite foulardé jusqu'à atteindre un « pick-up » de 80 %

Etape 3 : Le textile est séché à 80 ° C pendant 1h puis à 120 ° C pendant 1 h dans une étuve.

Le schéma 2 illustre les réactions d'hydrolyse et de condensation mise en jeu pendant la fonctionnalisation du coton par la voie sol gel (Etape 2 et 3)

Etape 4 : Etape de métathèse ou échange d'anion :

Le textile revêtu est imprégné dans une solution diluée d'HPF6 (0.66mol/l) (schéma 3) puis lavé 3 fois à l'eau distillée et séché à 80 ° C puis à 120 ° C pendant une nuit.

Caractérisation des tissus fonctionnalisés.

Spectroscopie infrarouge : 1083cm⁻¹(v, Si-C), 842 cm⁻¹(v, PF₆⁻)(figure 1)

Analyse par microscopie électronique à balayage MEB :

La figure 2 illustre les images MEB du coton avant (figure 2-a) et après la réaction de la métathèse (figure 2-b). La figure 2-b montre la formation d'un film à la surface de la fibre de coton. L

La microanalyse par l'EDX du textile fonctionnalisé au PF6 montre la présence de N, P, F, Si ce qui nous permet de conclure que le greffage a été bien effectué. (Voir figure 3)

Propriétés de non mouillabilité, activité antibactérienne et la stabilité thermique des tissus fonctionnalisés.

Test de non mouillabilité

a- Test de la goutte d'eau :

A l'aide d'un capillaire nous avons déposé quelques gouttes d'eau colorée à la fois sur les textiles traités et non traités. Comme illustré dans l'image 1 la goutte d'eau colorée a été adsorbée par le tissu de coton non traité (Voir (image A)). En revanche, les gouttes restent sur la surface du tissu fonctionnalisé par le PF6 (voir, image B).

b- Test d'adsorption des textiles traités :

Le test d'adsorption de l'eau consiste à déposer les échantillons préparés de (5cmx5cm) dans 150ml d'eau distillée pendant 1min.

La figure 4 illustre la variation du taux d'adsorption pour chaque tissu en fonction de la température de séchage.

Dans le cas du coton traité au MCPTS, Comme illustré dans la figure 4-a le taux d'adsorption a été réduit de 340% pour l'échantillon non traité à 235% et 51% pour l'échantillon séché après la métathèse pendant 120 °C et 80 °C, respectivement. De même, dans le cas du coton traité au PCPTS, Comme illustré dans la figure 4-b le taux d'adsorption a été réduit de 340% pour l'échantillon non traité à 240% et 48% pour l'échantillon séché après la métathèse pendant 120 °C et 80 °C, respectivement.

Stabilité thermique des tissus traités :

La figure 5 illustre les courbes thermogravimétriques des tissus non revêtu et revêtu au PF6 via MCPTS.

Dans le cas du coton non revêtu, la dégradation présente trois principales étapes. La première étape démarre à 354 °C et implique deux voies compétitives qui sont le dégagement des produits volatiles et la carbonisation des produits aliphatiques. La deuxième étape démarre à 487 °C qui correspond à la conversion des produits aliphatiques carbonisés aux aromatiques produisant le mono et dioxyde de carbone. La troisième étape démarre à 800 °C et correspond à l'oxydation des produits carbonisés.

Dans le cas du coton revêtu, la dégradation présente plusieurs étapes. La première étape se termine à 287 °C dans laquelle la vitesse de décomposition est très rapide. Pendant la deuxième et la dernière

étape la vitesse de décomposition diminue lentement jusqu'à la déshydratation et la carbonisation de la fibre à 900 ° C. Contrairement à l'échantillon non traité qui a été décomposé en deux étapes avec un taux très rapide de dégradation. Pour comparaison la perte de poids à 900 ° C était de 90% pour l'échantillon au PF6 tandis qu'elle était de 99% pour l'échantillon non traité. (Tableau 1)

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fonctionnalisation d'un textile (1) en vue de lui conférer des propriétés antibactériennes, anti mouillabilité et/ou la résistance à la chaleur, ledit procédé prévoyant de :
 - Formuler une solution composée d'un mélange eau/alcool, sel dérivé de siloxysilane et un acide.
 - Imprégner le textile dans la dite solution
 - Sécher le matériau textile pour assurer le greffage du substrat par réaction des groupements réactifs.
 - Echanger l'anion en vue de conférer au textile les propriétés recherchées. si besoin
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution comprend entre 1 et 50 mol de sel d'alkyltrialkoxysiloxane, dialkyldialkoxysiloxane. Le groupement alkyl peut être constitué d'une chaîne de carbone de C3 à C40.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution comprend 55 mol et 60 mol d'alcool.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution comprend entre 0,008 et 1% d'hydracide.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le film est déposé par imprégnation du tissu, fibre ou file.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le séchage est réalisé en deux étapes.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'échange d'anion se fait par imprégnation du textile dans une solution de sel ou d'acide d'anion entre 1 à 10% molaire.
8. Procédé selon la revendication 1 à 7, caractérisé en ce que l'anion peut être choisit parmi les anion dérivé du phosphate, sulfate, triflimide, halogénure, fulroborate, fluorophosphate, acétate...etc.
9. Textile fonctionnalisé par mise en oeuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit textile comprenant un film apte à conférer des propriétés antibactériennes, résistance à la chaleur et/ou anti mouillabilité audit textile.

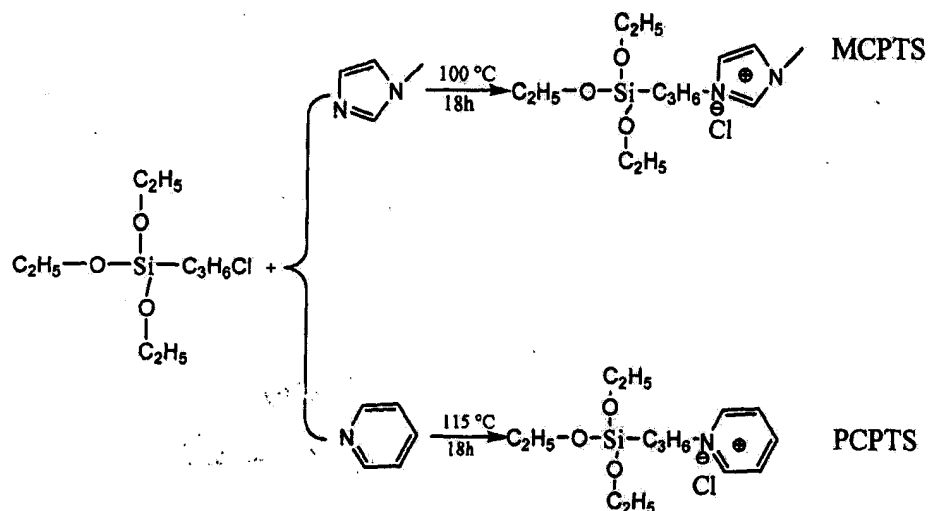


Schéma 1 : schéma réactionnel de la synthèse du MCPTS et du PCPTS

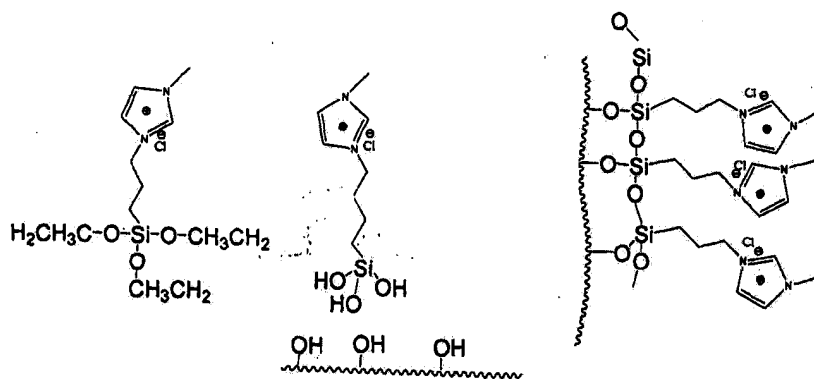


Schéma 2 : Réaction d'hydrolyse et de condensation mise en jeu pendant la fonctionnalisation du coton par la voie sol gel.

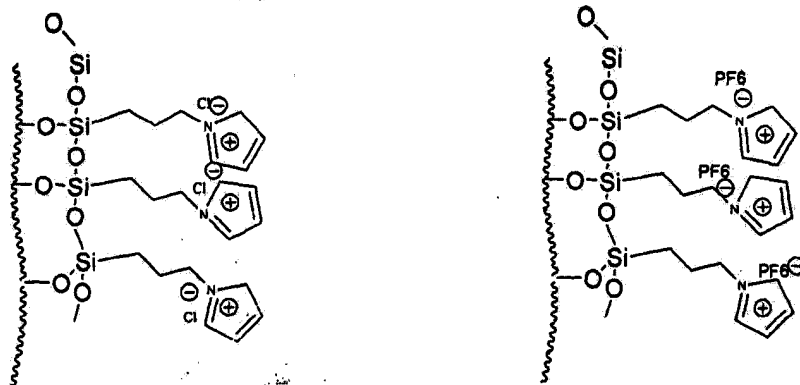


Schéma 3 : réaction de métathèse entre la fibre du coton fonctionnalisée et l'HPF6

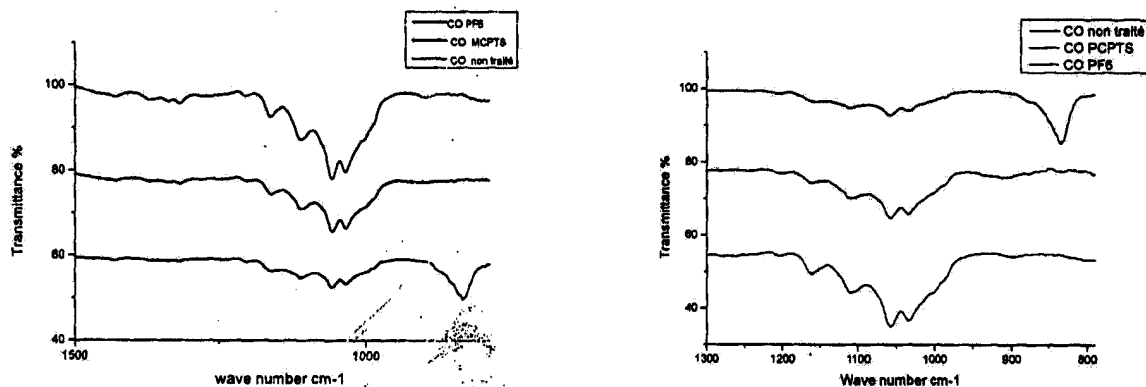


Figure 1: Le spectre infrarouge des tissus après la réaction de la métathèse.

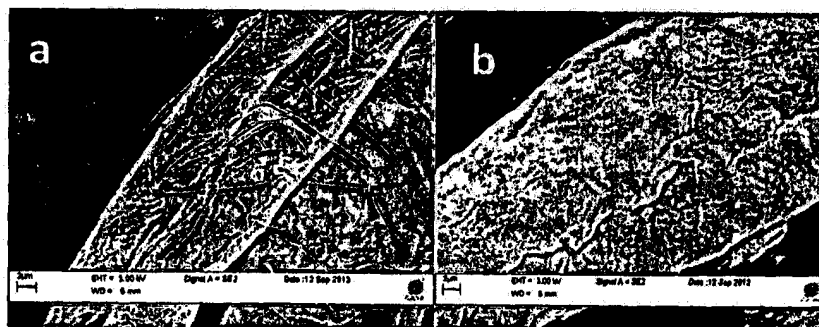


Figure 2: Images MEB des tissus en coton non revêtu(a) et après la métathèse (b).

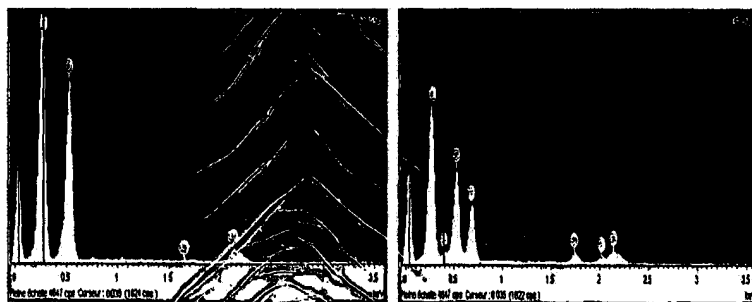


Figure 3: Analyse EDX des tissus en coton. (a) coton non revêtu (b) coton après la réaction de la métathèse.

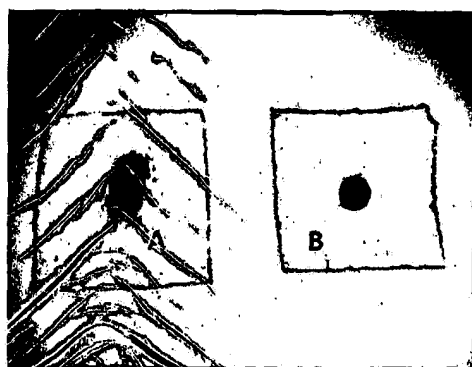


Image 1 : A : Coton Non Traité ; B : Coton traité

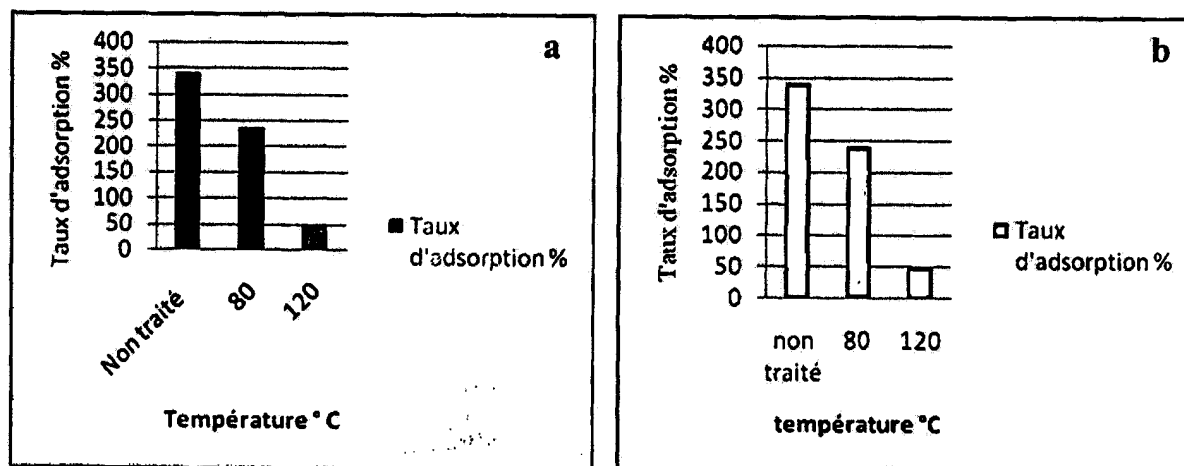


Figure 4: Taux d'adsorption des échantillons traités au MCPTS (a) et CPTS (b) après la réaction de la métathèse.

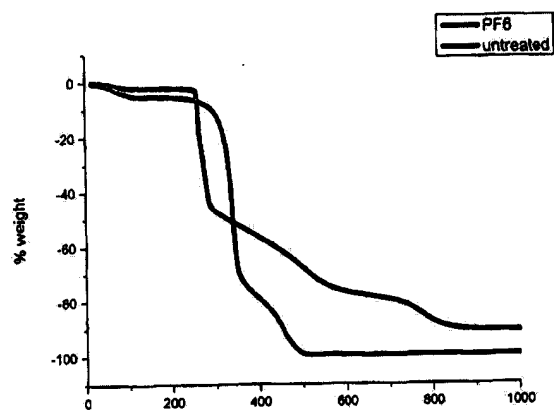


Figure 5 : Courbe TG des échantillons du coton revêtu et non revêtu

Echantillon	Etape 1		Etape 2		Etape 3		Etape 4		Etape 5		700°C	900°C
	T (°C)	W lost (%)	T (°C)	W lost (%)	T (°C)	W lost (%)	T (°C)	W lost (%)	T (°C)	W lost (%)	W lost (%)	W lost (%)
Non traité	354	69	487	98	800	99	-	-	-	-	99	99
Avec PF6	287	45	574	75	753	82	800	87	900	90	79	90

Table 1 : analyse thermogravimétrique des échantillons du coton revêtu et non revêtu