

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222260**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395765**

(22) Data zgłoszenia: **25.07.2011**

(51) Int.Cl.
D06M 11/45 (2006.01)
D06M 11/46 (2006.01)
D06M 11/77 (2006.01)
D06M 11/83 (2006.01)

(54) **Sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.02.2013 BUP 03/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.07.2016 WUP 07/16

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT WŁÓKIENNICTWA, Łódź, PL
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
STEFAN BRZEZIŃSKI, Łódź, PL
DOROTA KOWALCZYK, Łódź, PL
GRAŻYNA MALINOWSKA, Łódź, PL
AGNIESZKA KALETA, Łódź, PL
MAREK JASIORSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
BEATA BORAK, Szczytina, PL
AGNIESZKA BASZCZUK, Jelenia Góra, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Jan Szuta

PL 222260 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób produkcji płaskich materiałów włókienniczych o zwiększonej trwałości użytkowej, w szczególności o zwiększonej odporności na ścieranie, przeznaczonych np. na odzież roboczą lub rekreacyjną, na wkładki i podszewki obuwnicze, taśmy, pokrowce, markizy, żaluzje, parasole.

Znany jest sposób produkcji płaskiego materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej, polegający na odpowiednim doborze surowca, doborze struktury materiału lub na nanoszeniu na materiał włókienniczy odpowiednich ochronnych powłok polimerowych, przy czym wszystkie te sposoby można ze sobą łączyć. Podstawowym warunkiem oczekiwanego zwiększenia trwałości użytkowej wyrobów - podwyższonej odporności na ścieranie, a w przypadku wyrobów z włókien syntetycznych lub ze znacznym ich udziałem również ich odporności na pilling - jest zapewnienie uzyskania wysokiej adhezji nanoszonych powłok do powierzchni włókien, z jednoczesnym ograniczeniem ich sztywności.

Według wynalazku sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej polega na tym, że poprzez nanoszenie znaną metodą napawania, na materiale włókienniczym, wytwarza się kserożelową powłokę ochronną zoli nieorganicznych lub nieorganiczno-organicznych, przy czym z prekursorów glinowych lub krzemowych wytwarza się zole Al_2O_3 , SiO_2 i SiO_2 modyfikowany grupami glicydowymi, po czym z zoli tych wytwarza się zole hybrydowe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyfikowany. Następnie, zole hybrydowe nanosi się na materiał włókienniczy metodą napawania, po czym suszy się i prowadzi termiczną obróbkę utrwalającą.

Jako prekursor glinowy stosuje się izopropoksyglin, a jako prekursory krzemowe stosuje się 3-glicydoksypropyltrimetoksylan i/lub tetraetoksylan.

Dla wytworzenia zolu Al_2O_3 lub SiO_2 prowadzi się hydrolizę odpowiednio izopropoksyglinu lub tetraetoksylanu w wodnym roztworze alkoholu, najlepiej sporządzonym stosunku molowym 1:1. Hydrolizę prowadzi się w temperaturze wrzenia alkoholu, przy czym korzystne jest, gdy w trakcie syntezy zol stabilizowany jest przez zakwaszenie roztworem HCl do pH 2-4 i dodanie wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30-55 g/l. Syntezę zolu prowadzi się pod chłodnicą zwrotną przez 2-5 godzin, aż do momentu uzyskania koloidalnego roztworu. Dla wytworzenia zolu SiO_2 modyfikowanego prowadzi się hydrolizę 3-glicydoksypropyltrimetoksylanu w wodnym roztworze alkoholu, najlepiej sporządzonym w stosunku molowym 1:1 dodając wodny roztwór alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30-55 g/l. Syntezę zolu również prowadzi się pod chłodnicą zwrotną przez 2-5 godzin, aż do momentu uzyskania koloidalnego roztworu.

Dla uzyskania zolu hybrydowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyfikowanego łączy się ze sobą poprzez intensywne mieszanie zoli Al_2O_3 , SiO_2 lub SiO_2 modyfikowanego.

Mieszanie zoli Al_2O_3 , SiO_2 lub SiO_2 odbywa się za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300-400 obr/min w czasie 30-40 minut w temperaturze 20-25°C.

Na końcu prowadzi się obróbkę utrwalającą, najpierw przez suszenie w temperaturze 40-90°C, a następnie przez termiczne sieciowanie powłok kserożelowych w temperaturze 150-160°C w czasie 2-1 minut.

Uzyskana sposobem według wynalazku powłoka ochronna jest hybrydą nieorganiczno-organiczną na bazie Al_2O_3 oraz SiO_2 , względnie SiO_2 modyfikowanego, wytwarzaną bezpośrednio na powierzchni włókien w wyniku napawania materiału włókienniczego odpowiednimi zolami nieorganicznymi lub organiczno-nieorganicznymi, syntezowanymi metodą zol-żel, a następnie suszenia i dogrzewania (sieciowania) w celu utrwalenia wytworzonej powłoki kserożelowej i jej dobrego związania z powierzchnią włókien. Powłoki takie są znacznie cieńsze w porównaniu do powłok z polimerów organicznych, są niewidoczne, bardzo dobrze przepuszczają powietrze i parę wodną (pot). Są więc higieniczne, a jednocześnie znacznie twardsze i bardziej odporne na ścieranie oraz nie wykazują uciążliwej dla użytkownika skłonności do przylepiania się w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności, występujących np. w obuwiu. Wytwarzane powłoki są silnie związane z powierzchnią włókien, są elastyczne i odporne na wykruszanie. Przede wszystkim jednak, uzyskiwane sposobem według wynalazku materiały włókiennicze z powłokami w postaci hybryd nieorganiczno-organicznych wykazują doskonałe właściwości ochronne dla materiałów włókienniczych, wytworzonych z włókien celulozowych - bawełny oraz mieszanek z włóknami syntetycznymi, np. poliestrowo-bawełnianymi, znacznie zwiększając odporność na ścieranie w trakcie ich użytkowania, a w przypadku wyrobów z mieszanek włókien także odporność na pilling. Obie te cechy mają szczególnie duże znaczenie dla

wartości użytkowej tekstyliów, szczególnie z bawełny i jej mieszanek z włóknami syntetycznymi, zwłaszcza stosowanych w obuwnictwie oraz do wytwarzania odzieży ochronnej lub rekreacyjnej czy różnych zastosowań technicznych.

Przykładowo, według wynalazku, sposób wykończenia powłokowego tkaniny bawełnianej, przeznaczonej na wkładki obuwnicze, o masie powierzchniowej ok. 150 g/m^2 , z zastosowaniem zolu hybrydowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyfikowanego grupami glicydowymi, przebiega następująco: prekursor glinowy, np. izopropoksyglin, poddaje się hydrolizie w mieszaninie etanol:woda w stosunku molowym 1:1. Zol zakwasza się roztworem HCl do uzyskania pH 3-4 i dodaje wodny roztwór alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30-50 g/l. W celu uzyskania koloidalnego roztworu, hydrolizę prowadzi się przez ok. 3-5 godzin. Tak otrzymany zol Al_2O_3 miesza się z zolem SiO_2 modyfikowanym grupami glicydowymi, uzyskanym w wyniku hydrolizy prekursora krzemowego (3-glicydoksypropylotrimetoksylanu) w wodzie, w czasie ok. 1 godziny, aż do uzyskania przezroczystego roztworu koloidalnego. Następnie zole Al_2O_3 oraz SiO_2 modyfikowany łączy się ze sobą poprzez intensywne mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego, w temperaturze 20-25°C w czasie 30-50 minut. W wyniku uzyskuje się zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyfikowany, który po ewentualnym dodatkowym wymieszaniu jest наносzony na tekstylia metodą napawania.

Wskazane jest, aby zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyfikowany наносzony był na materiał włókienniczy z prędkością zapewniającą jego równomierne i całkowite napojenie kąpielą. Docisk wałków odzyskujących dobiera się tak, aby uzyskać naniesienie kąpeli zolowej na materiał włókienniczy w granicach 75-110% w stosunku do suchej masy tego materiału. Następujący proces wytwarzania powłoki kserożelowej przebiega w toku dwuetapowej obróbki cieplnej tkaniny napojonej zolem hybrydowym, a to suszenia i utrwalania (sieciovania) powłoki.

Korzystne jest, aby w pierwszym etapie tkanina suszona była w temperaturze 40-90°C. Drugi etap polega na jej obróbce termicznej (a tym samym usieciovaniu zolu naniesionego na tkaninę i wytworzeniu kserożelu) w temperaturze 150-160°C w czasie 2-1 minut. Otrzymany w ten sposób materiał włókienniczy z naniesioną powłoką hybrydową $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyfikowany poddano znormalizowanym badaniom odporności na ścieranie metodą Martindale'a. Uzyskane wyniki tej odporności, przy zastosowanym obciążeniu głowic ścierających siłą 12 kPa, wykazały odporność na ścieranie - ponad 100000 cykli, podczas gdy dla takiego samego wyrobu, ale bez naniesionej powłoki kserożelowej, odporność na ścieranie wynosiła zaledwie 20000 cykli. Efekt zwiększonej odporności na ścieranie jest trwały i utrzymuje się również po 5-krotnym znormalizowanym praniu użytkowym.

W innym przykładzie realizacji sposobu według wynalazku, sposób powłokowego wykończenia uodparniającego na ścieranie i tworzenie pillingu tkaniny z mieszanki włókien poliestrowych z bawełną (PES/CO 67:33), przeznaczonej na podszewki obuwnicze, o masie powierzchniowej ok. 165 g/m^2 , przebiega w sposób, jak w przykładzie dla tkaniny bawełnianej na wkładki obuwnicze, przy czym - bezpośrednio przed napawaniem - hybrydową kąpiel zolową rozcieńcza się mieszaniną 1:1 alkoholu etylowego i wody, po czym dokładnie miesza mieszadłem magnetycznym. Dalszy przebieg procesu - napawanie, suszenie i sieciovanie termiczne, jest identyczny, jak w przykładzie wykończenia tkaniny bawełnianej na wkładki obuwnicze. Tak wykończony wyrób uzyskuje zwiększoną odporność na ścieranie, kształtującą się na poziomie 55000 cykli w teście Martindale'a, co w stosunku do odporności na ścieranie takiej samej tkaniny bez wykończenia nanopowłokowego - ok. 40000 cykli, stanowi wzrost o ok. 38%. Drugim efektem uzyskiwanym w przypadku wykończenia powłokowego zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyfikowany wg wynalazku, jest równoległe istotne zwiększenie odporności na tworzenie się pillingu. W przedstawianym przykładzie wykończenia powłokowego uzyskuje się wzrost odporności na pilling, określany metodą wg PN-EN-ISO 12945-2: 2000 w 5-stopniowej skali wzorcowej, z poziomu zaledwie dostatecznego o ponad dwa stopnie - do najwyższego poziomu 5, co odpowiada bardzo dobrej odporności tkaniny na pilling.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej metodą jego wykończenia powłokowego, **znamienny tym**, że z prekursorów glinowych lub krzemowych wytwarza się zole Al_2O_3 , SiO_2 i SiO_2 modyfikowany grupami glicydowymi, po czym z zoli tych wytwarza się zole hybrydowe Al_2O_3 , SiO_2 i SiO_2 modyfikowany, które następnie наносi się na materiał włókienniczy metodą napawania, po czym suszy się i prowadzi termiczną obróbkę utrwalającą.

2. Sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako prekursor glinowy stosuje się izopropoksyglin, a jako prekursory krzemowe stosuje się 3-glicydoksypropyltrimetoksysilan i/lub tetraetoksysilan.

3. Sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla wytworzenia zolu Al_2O_3 lub SiO_2 prowadzi się hydrolizę odpowiednio izopropoksyglinu lub tetraetoksysilanu w wodnym roztworze alkoholu, najlepiej sporządzonym w stosunku molowym 1:1, przy czym hydrolizę prowadzi się w temperaturze wrzenia alkoholu, przy czym korzystne jest, gdy w trakcie syntezy zol stabilizowany jest przez zakwaszenie roztworem HCl do pH 2-4 i dodanie wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30-55 g/l, przy czym syntezę zolu prowadzi się pod chłodnicą zwrotną przez 2-5 godzin, aż do momentu uzyskania koloidalnego roztworu, z kolei dla wytworzenia zolu SiO_2 modyfikowanego prowadzi się hydrolizę 3-glicydoksypropyltrimetoksysilanu w wodnym roztworze alkoholu, najlepiej sporządzonym w stosunku molowym 1:1 dodając wodny roztwór alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30-55 g/l, przy czym syntezę zolu prowadzi się pod chłodnicą zwrotną przez 2-5 godzin, aż do momentu uzyskania koloidalnego roztworu.

4. Sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla uzyskania zolu hybrydowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyfikowany łączy się ze sobą poprzez intensywne mieszanie zoli Al_2O_3 , SiO_2 lub SiO_2 modyfikowanego.

5. Sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zole Al_2O_3 , SiO_2 lub SiO_2 modyfikowany poddaje się mieszanii za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300-400 obr/min w czasie 30-40 minut w temperaturze 20-25°C.

6. Sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę utrwalającą prowadzi się najpierw przez suszenie w temperaturze 40-90°C, a następnie przez termiczne sieciowanie powłok kserożelowych w temperaturze 150-160°C w czasie 2-1 minut.