

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245921 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440908**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.12**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.16 BUP 42/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.11.04 WUP 45/2024**

(51) MKP:

B32B 19/04 (2006.01)

A41D 13/00 (2006.01)

A41D 19/015 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
PAMELA MIŚKIEWICZ, Sieradz, PL
IWONA FRYDRYCH, Stróża, PL
AGNIESZKA CICHOCKA, Łódź, PL
MARCIN MAKÓWKA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Anna Westrych, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Kompozyt na bazie tkaniny bazaltowej przeznaczony zwłaszcza na część dłoniową rękawicy ochronnej oraz sposób wytwarzania tego kompozytu

PL 245921 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt opracowany na bazie tkaniny bazaltowej przeznaczony zwłaszcza na część dłoniową rękawicy ochronnej oraz sposób wytwarzania tego kompozytu. Wynalazek znajduje zastosowanie jako ochrona przed działaniem wysokiej temperatury i czynników gorących. Kompozyt według wynalazku wykorzystany w rękawicach przeznaczony jest wyłącznie do użycia w gorącym środowisku pracy (np. dla pracowników hut, metalurgii, koksowni oraz odlewni).

Znane są tkaniny z przędz bazaltowych, których powierzchnię poddawano procesowi aluminizowania. Do wykonania aluminizowanych tkanin bazaltowych zastosowano folię poliesterową, która została pokryta jednostronnie, bądź obustronnie kilkunastomilimetrową jednolitą warstwą aluminium. W badaniach zastosowano dwa różne kleje: dyspersyjny oraz wieloskładnikowy, który jest nierozpuszczalny w wodzie. Proces aluminizacji tkanin bazaltowych umożliwił stabilizację ich powierzchni oraz uniemożliwił przemieszczanie się nitek wątku i osnowy [1–3].

W odniesieniu do badań parametrów termicznych, tylko dla jednej tkaniny wytworzonej z przędzy z włókien bazaltowych jednostronnie aluminizowanej uzyskano oporność na ciepło kontaktowe dla temperatury kontaktu wynoszącej 250°C, przy jednoczesnym otrzymaniu czwartego najwyższego poziomu skuteczności ochrony przed działaniem promieniowania cieplnego o gęstości strumienia równej 20 kW/m² w ustalonym czasie. Z uwagi na niski poziom skuteczności ochrony w odniesieniu do odporności na ciepło kontaktowe i pęknięcia na szwach spowodowane procesem konfekcjonowania oraz ścierania się warstwy aluminium, zmodyfikowane tkaniny bazaltowe nie znalazły zastosowania w części dłoniowej rękawicy. Tkanina bazaltowa jednostronnie aluminizowana, która uzyskała odporność na działanie ciepła kontaktowego dla temperatury kontaktu 250°C, nie mogła być zastosowana w części dłoniowej rękawic ochronnych ze względu na grubość równą 2,13 mm i masę powierzchniową wynoszącą 1307 g/m², które były zasadniczo za wysokie. Istotne znaczenie stanowiła grupa docelowa użytkowników rękawic ochronnych, którą stanowili pracownicy hut szkła i metali, gdzie wymagana jest jak najwyższa odporność na ciepło kontaktowe w części dłoniowej rękawicy. Wytworzone rękawice ochronne, w których zastosowano aluminizowane tkaniny bazaltowe użyto w części grzbietowej rękawicy ochronnej [4–6].

Z opisu patentowego PL166286 znany jest sposób wytwarzania rękawic ochronnych, zabezpieczających przed oparzeniem przedmiotami o wysokiej temperaturze metodą dziania, bądź tkania, wyposażonych w warstwę termoizolującą. W tym celu zastosowano przędze składającą się z włókien szklanych o grubości pojedynczego włókna nie większej niż 7 mikronów w oplocie włókien aramidowych lub poliakrylonitrylowych stabilizowanych termicznie w temperaturze 190°C–220°C w czasie 1–2 godzin, przy czym udział włókien szklanych w wyrobie wynosi 10%–50%. Ponadto, na części dłoniowej rękawicy umieszczono nakładkę dzianą z przędzy rdzeniowej, przy czym rdzeń wykonano z włókien metalowych – miedzianych o grubości 0,01–1,0 mm w oplocie z przędzy aramidowej lub aramidowo-szklanej, co pozwoliło na uzyskanie wysokiej odporności na działanie ciepła kontaktowego.

Z opisu wzoru użytkowego Ru.071876 znana jest odzież ochronna dla odlewnika przeznaczona do stosowania przede wszystkim jako zewnętrzna odzież ochronna chroniąca przed płomieniem, odpryskami płynnego metalu i promieniowaniem cieplnym. W celu wytworzenia odzieży zastosowano pakiet materiałowy wykonany z tkaniny wełnianej impregnowanej niepalnie, a zewnętrzna warstwa pakietu materiałowego wykonana została z tkaniny aluminizowanej bazaltowej.

Celem wynalazku jest uzyskanie przez wytworzony kompozyt odporności na działanie ciepła kontaktowego dla temperatury kontaktu 250°C przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej odporności na działanie ciepła promieniowania. Ponadto, kompozyt wykazuje niższą grubość i masę powierzchniową w stosunku do kompozytu przedstawionego w dotychczasowym rozwiązaniu, gdzie z tego względu tkaninę aluminizowaną umieszczono w części grzbietowej rękawicy ochronnej zamiast w części dłoniowej.

Kompozyt na bazie tkaniny bazaltowej przeznaczony zwłaszcza na część dłoniową rękawicy ochronnej złożony z tkaniny bazaltowej według wynalazku charakteryzuje się tym, że składa się z: tkaniny bazaltowej stanowiącej tkaninę o masie powierzchniowej 365,00–400,50 g/m², grubości 0,45–0,70 mm i splocie skośnym na powierzchni której osadzona jest powłoka dwuwarstwowa poprzez zastosowanie techniki rozpylania magnetronowego, której jedną warstwę o grubości od 0,7 do 3,00 μm od strony tkaniny bazaltowej stanowi mieszanina dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu w stosunku objętościowym od 30/70 do 70/30, a drugą warstwę o grubości od 0,7 do 3,0 μm od strony warstwy silikonu stanowi aluminium, warstwy silikonu o grubości od 2,7 do 3,2 mg, odpornej na temperatury w zakresie 250–320°C, folii poliesterowej o grubości w zakresie 130–190 μm oraz wytrzymałości na rozciąganie

równej 190 MPa, na powierzchni której osadzona jest powłoka dwuwarstwowa poprzez zastosowanie techniki rozpylania magnetronowego, której jedną warstwę o grubości od 0,7 do 3,00 μm od strony folii poliestrowej stanowi mieszanina dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu w stosunku objętościowym od 30/70 do 70/30, a drugą warstwę o grubości od 0,7 do 3,0 μm od strony zewnętrznej kompozytu stanowi aluminium. Korzystnie stosują się folię poliestrową typu Mylar.

Sposób wytwarzania kompozytu na bazie tkaniny bazaltowej przeznaczony zwłaszcza na część dłoniową rękawicy ochronnej, określonego powyżej, według wynalazku charakteryzuje się tym, że przygotowuje się 3 próbki o średnicy 8 cm tkaniny bazaltowej i folii poliestrowej, kolejno przygotowane próbki tkaniny bazaltowej i folii poliestrowej mocuje się na bębnie urządzenia służącego do osadzania powłok metodą rozpylania magnetronowego, następnie osadza się metodą rozpylania magnetronowego powłokę dwuwarstwową na tkaninie bazaltowej składającą się z warstwy z przejściem gradientowym od metalu przejściowego do mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu w stosunku objętościowym od 30/70 do 70/30, do uzyskania grubości tej warstwy od 0,75 μm do 3,00 μm oraz osadzonej na niej drugiej warstwy z przejściem gradientowym od mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu do czystego aluminium, do uzyskania grubości całkowitej powłoki dwuwarstwowej od 1,40 μm do 6,00 μm , jednocześnie osadza się metodą rozpylania magnetronowego powłokę dwuwarstwową na folii poliestrowej, składającą się z warstwy z przejściem gradientowym od metalu przejściowego do mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu w stosunku objętościowym od 30/70 do 70/30, do uzyskania grubości tej warstwy od 0,75 μm do 3,00 μm oraz osadzonej na niej drugiej warstwy gradientowej od mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu do czystego aluminium, do uzyskania grubości całkowitej powłoki dwuwarstwowej od 1,40 μm do 6,00 μm , w następnej kolejności na powierzchni tkaniny bazaltowej z osadzoną powłoką dwuwarstwową aplikują się warstwę silikonu o grubości od 2,7 do 3,2 mg, a kolejno na warstwę silikonu nanosi się folię poliestrową z osadzoną powłoką dwuwarstwową dociskając folię z siłą 9,0–11,0 N.

Korzystnie jako metal przejściowy stosuje się cyrkon albo chrom.

Kompozyt zapewnia odporność na działanie ciepła kontaktowego dla temperatury kontaktu 250°C, jednocześnie zapewniając najwyższy – czwarty poziom skuteczności ochrony przed działaniem ciepła promieniowania.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania na rysunku schematycznym.

Przykład 1

Przygotowano 3 próbki o średnicy 8 cm tkaniny bazaltowej o masie powierzchniowej 365,00 g/m², grubości 0,45 mm i splocie skośnym oraz 3 próbki o tych samych wymiarach folii poliestrowej typu Mylar o grubości w zakresie 130 μm oraz wytrzymałości na rozciąganie równej 190 MPa, a następnie montowano na uchwycie obrotowym stanowiska próżniowego do osadzania powłok metodą magnetronową. Uchwyt umożliwia równomierne pokrycie powierzchni tkaniny i folii materiałami rozpylanymi z magnetronów zamontowanych w komorze próżniowej stanowiska. Z komory próżniowej wyposażonej w cztery okrągłe magnetrony z jednym magnetronem z tarczą z czystego Zr, jednym magnetronem z tarczą z czystego Ti oraz dwoma magnetronami z tarczami z czystego Al, powietrze zostało usunięte do wartości ciśnienia resztkowego 2×10^{-3} Pa. Niezależnie każdy z magnetronów podłączono do jednego z czterech źródeł prądowych średniej częstotliwości (150 kHz) generujących jednokierunkowe prądy o ujemnej polaryzacji. Do komory wpuszczano czysty argon z przepływem umożliwiającym uzyskanie ciśnienia w komorze w zakresie 0,32–0,35 Pa. Rozpoczynano proces osadzania powłoki, przy czym dla polepszenia adhezji powłoki do podłoża, w początkowej fazie osadzania rozpylano czysty cyrkon (Zr), zgodnie z następującym schematem: załączano zasilacz magnetronu z tarczą z czystego cyrkonu (Zr) i przez 5 minut rozpylano czysty cyrkon (Zr) z gęstością mocy 19 W/cm². Po tym czasie uruchamiano zasilacz podłączony do magnetronu z czystym tytanem (Ti) i rozpylano czysty tytan z gęstością mocy 19 W/cm² i do komory wpuszczano czysty tlen z przepływem stopniowo zwiększającym w czasie 5 minut, do wartości przepływu umożliwiającej osadzenie mieszaniny dwutlenku cyrkonu (ZrO₂) i dwutlenku tytanu (TiO₂). Po uzyskaniu powłoki o grubości 0,7 μm uruchamiano dwa zasilacze podłączone do magnetronów z tarczami z czystego aluminium (Al) i rozpylano aluminium (Al) z gęstością mocy na każdym z magnetronów 19 W/cm². W czasie kolejnych 5 minut od załączenia magnetronów z tarczami z aluminium (Al) stopniowo zmniejszano przepływ tlenu w komorze do wartości 0, a następnie przez kolejne 5 minut zmniejszano moce na zasilaczach podłączonych do magnetronów z tarczami z cyrkonu (Zr) i tytanu (Ti) do wartości 0. Proces technologiczny osadzania powłoki prowadzono do uzyskania grubości 1,4 μm , po czym wyłączano zasilacze magnetronów, wyłączano przepływ argonu (Ar), zapowietrzano

komorę próżniową stanowiska, w której osadzano powłokę i wyciągano wsad. Dwutlenek cyrkonu i dwutlenek tytanu użyto w stosunku objętościowym 30/70.

Po osadzeniu powłoki na tkaninę bazaltową zaaplikowano 2,7 mg silikonu, odpornego na temperatury w zakresie 250–320°C, a następnie za pomocą nierdzewnej szpachelki w rozmiarze 80 mm równomiernie rozprowadzono silikon. Na tkaninę bazaltową z silikonem naniesiono folię poliestrową z powłoką. W celu przyklejenia jej do tkaniny zastosowano wałek o masie 1005 g, średnicy 2,5 cm i długości 19,8 cm, przy sile nacisku 9,0 N. Po 48 h przygotowane w wyżej opisany sposób próbki poddano badaniu na działanie ciepła kontaktowego dla temperatury kontaktu 250°C. Średni czas progowy uzyskany podczas badania równy był 17,8 s. Ponadto, wytworzony według schematu kompozyt opracowany na bazie tkaniny bazaltowej wykazał czwarty najwyższy poziom ochrony przed działaniem ciepła promieniowania. Z tego względu kompozyt może być stosowany w części dłoniowej rękawicy ochronnej.

Przykład II

Przygotowano 3 próbki o średnicy 8 cm tkaniny bazaltowej o masie powierzchniowej 400,50 g/m², grubości 0,70 mm i splocie skośnym oraz 3 próbki o tych samych wymiarach folii poliestrowej typu Mylar o grubości w zakresie 190 μm oraz wytrzymałości na rozciąganie równej 190 MPa, a następnie montowano na uchwycie obrotowym stanowiska próżniowego do osadzania powłok metodą magnetronową. Uchwyt umożliwia równomierne pokrycie powierzchni tkaniny i folii materiałami rozpylanymi z magnetronów zamontowanych w komorze próżniowej stanowiska. Z komory próżniowej wyposażonej w cztery okrągłe magnetrony z jednym magnetronem z tarczą z czystego Zr, jednym magnetronem z tarczą z czystego Ti oraz dwoma magnetronami z tarczami z czystego Al, powietrze zostało usunięte do wartości ciśnienia resztkowego 2×10^{-3} Pa. Niezależnie każdy z magnetronów podłączono do jednego z czterech źródeł prądowych średniej częstotliwości (150 kHz) generujących jednokierunkowe prądy o ujemnej polaryzacji. Do komory wpuszczano czysty argon z przepływem umożliwiającym uzyskanie ciśnienia w komorze w zakresie 0,32 – 0,35 Pa. Rozpoczynano proces osadzania powłoki, przy czym dla polepszenia adhezji powłoki do podłoża, w początkowej fazie osadzania rozpylano czysty chrom (Cr), gradientowo przechodząc do osadzania tlenku cyrkonu i tlenku tytanu, zgodnie z następującym schematem: załączano zasilacz magnetronu z tarczą z czystego Zr i przez 5 minut rozpylano czysty Zr z gęstością mocy 19 W/cm². Po tym czasie uruchamiano zasilacz podłączony do magnetronu z czystym Ti i rozpylano czysty tytan z gęstością mocy 19 W/cm² i do komory wpuszczano czysty tlen z przepływem stopniowo zwiększającym w czasie 5 minut, do wartości przepływu umożliwiającej osadzenie mieszaniny ZrO₂ i TiO₂. Po uzyskaniu powłoki o grubości 3 μm, uruchamiano dwa zasilacze podłączone do magnetronów z tarczami z czystego Al i rozpylano Al z gęstością mocy na każdym z magnetronów 19 W/cm². W czasie kolejnych 5 minut od załączenia magnetronów z tarczami z Al stopniowo zmniejszano przepływ tlenu w komorze do wartości 0, a następnie przez kolejne 5 minut zmniejszano moce na zasilaczach podłączonych do magnetronów z tarczami z Zr i Ti do wartości 0. Proces technologiczny osadzania powłoki prowadzono do uzyskania grubości 6 μm, po czym wyłączano zasilacze magnetronów, wyłączano przepływ argonu, zapowietrzano komorę próżniową stanowiska, w której osadzano powłokę i wyciągano wsad. Dwutlenek cyrkonu i dwutlenek tytanu użyto w stosunku objętościowym 70/30.

Po osadzeniu powłoki na tkaninę bazaltową zaaplikowano 3,2 mg silikonu, odpornego na temperatury w zakresie 250–320°C, a następnie za pomocą nierdzewnej szpachelki w rozmiarze 80 mm w miarę możliwości równomiernie rozprowadzono silikon. Na tkaninę bazaltową z silikonem naniesiono folię poliestrową z powłoką, w celu przyklejenia jej do tkaniny zastosowano wałek o masie 1005 g, średnicy 2,5 cm i długości 19,8 cm, dociskając folię z siłą 11,0 N. Po 48 h przygotowane w wyżej opisany sposób próbki poddano badaniu na działanie ciepła kontaktowego dla temperatury kontaktu 250°C. Średni czas progowy uzyskany podczas badania równy był 23,8 s. Ponadto, wytworzony według schematu kompozyt opracowany na bazie tkaniny bazaltowej wykazał czwarty najwyższy poziom ochrony przed działaniem ciepła promieniowania. Z tego względu kompozyt może być stosowany w części dłoniowej rękawicy ochronnej.

Literatura

- [1] Hrynyk, R. (2013). Tkaniny bazaltowe – ocena możliwości zastosowania w rękawicach chroniących przed czynnikami gorącymi, *Bezpieczeństwo Pracy*, nr 2, s. 22–25.
- [2] Hrynyk, R., Frydrych, I. High performance basalt textiles for applications in the protective gloves – aluminization process, *Monograph – innovations in textile materials & protective clothing*, 2012, Warsaw.
- [3] Hrynyk, R., Frydrych, I., Irzmińska, E. A., Stefko A. (2012). Thermal properties of aluminized and non-aluminized basalt fabrics, *Textile Research Journal*, Vol. 83, No. 17, p. 1860–1872.

- [4] Hrynyk, R., Frydrych, I. (2015). „Konstrukcja rękawic z aluminizowanych tkanin bazaltowych zapewniających ochronę przed czynnikami termicznymi. Część II: Badania użytkowe, w warunkach przemysłowych, Przegląd Włókienniczy, nr 9, s. 34–36.
- [5] Hrynyk, R., Frydrych, I. (2015). Konstrukcja rękawic z aluminizowanych tkanin bazaltowych zapewniających ochronę przed czynnikami termicznymi. Część I: Badania laboratoryjne parametrów ochrony, Przegląd Włókienniczy, nr 6, s. 28–33.
- [6] Hrynyk, R., Frydrych, I. (2015). Study on textile assemblies with aluminized basalt fabrics destined for protective gloves, International Journal of Clothing Science and Technology, Vol. 27, issue 5, p. 1–17.
- [7] Zhai, Y., Liu, X., Xiao, L. (2015). Magnetron Sputtering Coating of Protective Fabric Study on Influence of Thermal Properties, Journal of Textile Science and Technology, Vol. 1, No.3, pp. 127–134.
- [8] Han, H.R., Kim, J.J. (2017). A study on the thermal and physical properties of nylon fabric treated by metal sputtering (Al, Cu, Ni), Textile Research Journal, Vol. 88 issue: 21, pp. 2397–2414.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt na bazie tkaniny bazaltowej przeznaczony zwłaszcza na część dłoniową rękawicy ochronnej złożony z tkaniny bazaltowej, **znamienny tym**, że składa się z tkaniny bazaltowej stanowiącej tkaninę o masie powierzchniowej 365,00–400,50 g/m², grubości 0,45–0,70 mm i splocie skośnym na powierzchni której osadzona jest powłoka dwuwarstwowa poprzez zastosowanie techniki rozpylania magnetronowego, której jedną warstwę o grubości od 0,7 do 3,00 μm od strony tkaniny bazaltowej stanowi mieszanina dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu w stosunku objętościowym od 30/70 do 70/30, a drugą warstwę o grubości od 0,7 do 3,0 μm od strony warstwy silikonu stanowi aluminium, warstwy silikonu o grubości od 2,7 do 3,2 mg, odpornej na temperatury w zakresie 250–320°C, folii poliestrowej o grubości w zakresie 130–190 μm oraz wytrzymałości na rozciąganie równej 190 MPa, na powierzchni której osadzona jest powłoka dwuwarstwowa poprzez zastosowanie techniki rozpylania magnetronowego, której jedną warstwę o grubości od 0,7 do 3,00 μm od strony folii poliestrowej stanowi mieszanina dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu w stosunku objętościowym od 30/70 do 70/30, a drugą warstwę o grubości od 0,7 do 3,0 μm od strony zewnętrznej kompozytu stanowi aluminium.
2. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się folię poliestrową typu Mylar.
3. Sposób wytwarzania kompozytu na bazie tkaniny bazaltowej przeznaczony zwłaszcza na część dłoniową rękawicy ochronnej, określonego powyżej, **znamienny tym**, że przygotowuje się 3 próbki o średnicy 8 cm tkaniny bazaltowej i folii poliestrowej, kolejno przygotowane próbki tkaniny bazaltowej i folii poliestrowej mocuje się na bębnie urządzenia służącego do osadzania powłok metodą rozpylania magnetronowego, następnie osadza się metodą rozpylania magnetronowego powłokę dwuwarstwową na tkaninie bazaltowej składającą się z warstwy z przejściem gradientowym od metalu przejściowego do mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu w stosunku objętościowym od 30/70 do 70/30, do uzyskania grubości tej warstwy od 0,75 μm do 3,00 μm oraz osadzonej na niej drugiej warstwy z przejściem gradientowym od mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu do czystego aluminium, do uzyskania grubości całkowitej powłoki dwuwarstwowej od 1,40 μm do 6,00 μm, jednocześnie osadza się metodą rozpylania magnetronowego powłokę dwuwarstwową na folii poliestrowej, składającą się z warstwy z przejściem gradientowym od metalu przejściowego do mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu w stosunku objętościowym od 30/70 do 70/30, do uzyskania grubości tej warstwy od 0,75 μm do 3,00 μm oraz osadzonej na niej drugiej warstwy gradientowej od mieszaniny dwutlenku cyrkonu i dwutlenku tytanu do czystego aluminium, do uzyskania grubości całkowitej powłoki dwuwarstwowej od 1,40 μm do 6,00 μm, w następnej kolejności na powierzchni tkaniny bazaltowej z osadzoną powłoką dwuwarstwową aplikuje się warstwę silikonu o grubości od 2,7 do 3,2 mg, a kolejno na warstwę silikonu nanosi się folię poliestrową z osadzoną powłoką dwuwarstwową dociskając folię z siłą 9,0–11,0 N.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako metal przejściowy stosuje się cyrkon albo chrom.

Rysunek

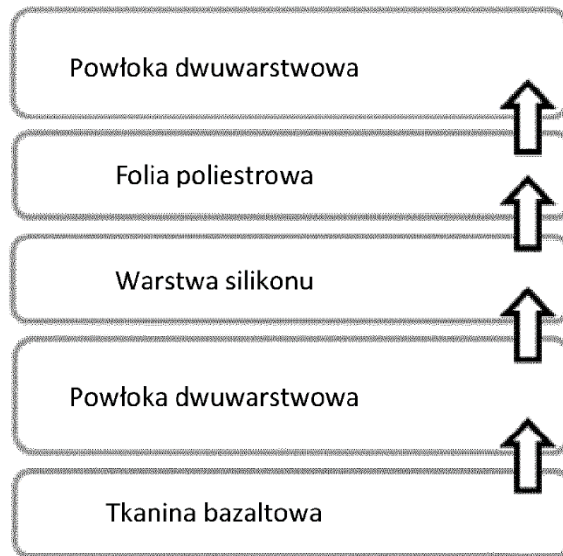


Fig. 1