

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **241817**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433366**

(51) Int.Cl.
D06M 11/46 (2006.01)
D06M 13/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.03.2020**

(54) **Sposób wytwarzania tkaniny frotte o własnościach higienizujących
oraz tkanina frotte o własnościach higienizujących**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.10.2021 BUP 27/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
12.12.2022 WUP 50/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
ZWOLTEX SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Zduńska Wola, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PIOTR KULPIŃSKI, Łódź, PL
EDYTA MATYJAS-ZGONDEK, Łódź, PL
EUGENIUSZ RUTKOWSKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Adam Pawłowski

PL 241817 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania tkaniny frotte o własnościach higienizujących oraz tkanina frotte wykonana tym sposobem.

Znane są tkaniny frotte wytwarzane typowo na bazie włókien celulozowych, w tym bawełny, wiskozy (np. z bambusa) lub ich mieszanek. Ze względu na dobrą chłonność wody takie tkaniny frotte nadają się w szczególności na ręczniki kąpielowe czy ściereczki.

Ręczniki kąpielowe oraz ściereczki z tkaniny frotte na bazie włókien celulozowych użytkowane w pomieszczeniach sanitarnych, takich jak łazienki czy toalety – będących środowiskiem o stosunkowo wysokiej średniej dobowej wilgotności względnej, stwarzają warunki sprzyjające rozwojowi mikroorganizmów w tym bakterii, grzybów i/lub pleśni w obrębie tkaniny frotte. Rozwój wyżej wymienionych mikroorganizmów może powodować skażenie powietrza mikotoksynami, alergenami, takimi jak białka stanowiące fragmenty grzybni bądź zarodniki grzybów pleśniowych, w tych pomieszczeniach. Ponadto zawilgocone ręczniki bądź ściereczki już po kilku godzinach zaczynają wydzielać nieprzyjemny zapach. Powyższe jest przyczyną nie tylko ograniczonego komfortu użytkowania wyrobów frotte tego typu, ale stwarza też ryzyko dla zdrowia użytkowników tych wyrobów. W szczególności dotyczy to takich wyrobów jak ręczniki kąpielowe. Ponadto zarówno ręczniki kąpielowe jak i ściereczki w wyniku normalnego użytkowania ulegają częstym zabrudzeniom.

Wymienione aspekty, w tym: rozwój mikroorganizmów i obecność w otoczeniu wydzielanych przez nie substancji szkodliwych dla zdrowia, nieprzyjemny zapach, a także powstające zabrudzenia, powodują konieczność częstego prania wyrobów z tkanin frotte, co jest niekorzystne ze względów ekonomicznych oraz środowiskowych i wpływa na zwiększone zużycie mediów i wzrost ilości generowanych ścieków.

Z literatury patentowej znane są różne sposoby wytwarzania tkanin na bazie włókien celulozowych o własnościach biobójczych i/lub plamoodpornych.

Z polskiego opisu patentowego PL231862 znany jest sposób wytwarzania tkaniny płaskiej na ręczniki kuchenne zawierającej osnowę podstawową i wątek. W sposobie tym przędze barwi się wodnym roztworem reaktywnych barwników anionowych o stężeniu w roztworze od 0,20% do 9,12% w odniesieniu do masy suchej przędzy, przy czym wybarwioną przędzę na osnowę podstawową w ilości od 60 do 70% wag. w odniesieniu do całkowitej masy przędzy poddaje się klejeniu kompozycją krochmalu o temperaturze od 65 do 75°C, zawierającą 0,1% dwutlenku tytanu (TiO₂) oraz 0,6% pirytionianu cynku (C₁₀H₈N₂O₂S₂Zn). Klejenie krochmalą z dodatkiem TiO₂ C₁₀H₈N₂O₂S₂Zn zapewnia poprawę odporności barwy tkaniny na czynniki zewnętrzne, głównie światło słoneczne na etapie jej użytkowania, dzięki czemu uzyskano wydłużenie czasu użytkowania kolorowych wyrobów. Jest to wynikiem procesów ograniczenia degradacji barwników na włóknie wynikającego z ochronnego działania bieli tytanowej o rozdrobnieniu mikro, która pochłania część promieniowania UV podającego na próbkę i powodującego fotodegradację barwnika.

Ponadto z polskiego opisu patentowego PL229023 znany jest sposób wytwarzania ręczników frotte z tkaniny frotte, w którym osnowę pętłkową przed tkaniem poddaje się napawaniu w fulardzie wodnym koloidem nanoAg o średnicy cząstek 20–40 ppm. Utkaną tkaninę poddaje się praniu i wirowaniu, a następnie napawa się ją wodnym koloidem nanoAg o średnicy cząstek 50–60 nm w otoczcze z PVP o stężeniu 20–40 ppm. Wytworzona tkanina frotte charakteryzuje się własnościami bakteriostatycznymi, oraz dobrą integracją nanocząstek srebra z przędzą materiału frotte, dzięki czemu okres własności bakteriostatycznych jest wydłużony i obejmuje wielokrotne pranie tej tkaniny.

Jak wynika z przytoczonych powyżej publikacji patentowych, technologia wytwarzania wyrobów tkanych, w tym także wyrobów z tkanin frotte, podlega ciągłym modyfikacjom. Modyfikacje te mają na celu poprawę własności biostatycznych lub uzyskanie własności plamoodpornych. Wśród wymienionych brak jest jednak rozwiązań zapewniających własności higienizujące tkanin frotte na bazie włókien celulozowych, obejmujących ograniczenie rozwoju mikroorganizmów i wydzielania nieprzyjemnego zapachu z zawilgoconej tkaniny frotte, w połączeniu z właściwościami samoczyszczącymi. Zatem uzyskanie tkaniny frotte o własnościach higienizujących umożliwiłoby ograniczenie ilości prań wyrobów z niej wykonanych bez obniżenia komfortu ich użytkowania.

Celowym byłoby zatem opracowanie tkaniny frotte o własnościach higienizujących oraz sposobu jej wytwarzania.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania tkaniny frotte na bazie włókien celulozowych, o własnościach higienizujących, w którym to sposobie snuje się i klei się klejonką przędze osnowy podstawowej

i przędze osnowy pętelkowej, a następnie tka się przędze osnowy z przędzami wątku z wytworzeniem tkaniny frotte, którą pierze się i czyści albo bieli się i barwi, a następnie wiruje się i suszy się tkaninę frotte. Natomiast wysuszoną tkaninę frotte poddaje się procesowi wykańczania obejmującego następujące po sobie operacje: apretowania 134, 234 i suszenia 135, 235. Wspomniane apretowanie 134, 234 prowadzi się, napawając tkaninę frotte wodną kąpielą apreterską o temperaturze w zakresie 20–25°C i pH w zakresie 5,5–8, po czym po apretowaniu odżyma się tkaninę frotte z kąpeli apreterskiej. Do napawania stosuje się wodną kompozycję apreterską zawierającą w składzie: co najmniej jeden rodzaj nanocząstek dwutlenku tytanu ($n\text{TiO}_2$) o średniej średnicy cząstek w zakresie od 10 do 100 nm, wybranych z grupy składającej się z: $n\text{TiO}_2$ w formie krystalicznej rutyłu, domieszkowanego azotem ($n\text{TiO}_2(\text{rutył})/\text{N}$) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 60 m^2/g oraz $n\text{TiO}_2$ w formie krystalicznej anataz ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 250 m^2/g , zawartych w kompozycji apreterskiej w całkowitej ilości $n\text{TiO}_2$ wynoszącej od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, a także nanocząstki tlenku cynku ($n\text{ZnO}$) o średniej średnicy tych nanocząstek w zakresie od 10 nm do 100 nm, zawarte w kompozycji apreterskiej w ilości od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, i ewentualnie środki uszlachetniające. Natomiast suszenie 135, 235 po apretowaniu 134, 234 prowadzi się w temperaturze od 130 do 150°C, przez czas niezbędny na wysuszenie tkaniny frotte do wilgotności w zakresie od 5 do 14%.

Korzystnie, przed snuciem 112, 122 i klejeniem 113, 123 przędze osnowowe bieli się i barwi 111, a w wyniku tkania 130 wytwarza się tkaninę frotte kolorowo-tkaną, którą po tkaniu pierze się i oczyszcza 131.

Korzystnie, tka się 230 przędze surowe, a po tkaniu 230 bieli się 231 i ewentualnie barwi się 231a tkaninę frotte.

Korzystnie, apretowanie 134, 234 powtarza się dwu- lub trzykrotnie, z suszeniem 135, 235 tkaniny frotte po każdym apretowaniu 134, 234.

Korzystnie, apretowanie 134, 234 prowadzi się w układzie pojedynczym lub w układzie zdwojonym, z odżęciem tkaniny frotte na wałach odżywiających z siłą docisku w zakresie 2–3 atmosfery.

Korzystnie, apretowaną 134, 234 i wysuszoną 135, 235 tkaninę frotte poddaje się egalizowaniu 136, 236 i konfekcjonowaniu 137, 237.

Korzystnie, stosowana do napawania kąpiel apreterską zawiera ponadto w składzie środek wiążący na bazie polimeru sieciującego w podwyższonej temperaturze na bazie żywicy akrylowej lub anionowego polimeru akrylowego, w ilości od 23 do 46 g/dm^3 wody.

Korzystnie, przed apretowaniem 134, 234 kąpielą apreterską tkaninę frotte napawa się wodnym roztworem środka zmiękczającego.

Korzystnie, po apretowaniu 134, 234 kąpielą apreterską tkaninę frotte suszy się 135, 235, a następnie napawa się tkaninę frotte wodnym roztworem środków uszlachetniających.

Korzystnie, przed apretowaniem 134, 234 kąpielą apreterską tkaninę frotte napawa się wodnym roztworem środków uszlachetniających.

Korzystnie, jako środki uszlachetniające stosuje się: co najmniej jeden środek dyspergujący na bazie węglowodorów aromatycznych lub alkoholi etoksyloowanych i/lub co najmniej jeden środek zmiękczający na bazie mieszaniny: czwartorzędowych amidów tłuszczowych i etoksyloowanych alkoholi tłuszczowych, lub na bazie polisiloksanów i/lub co najmniej jeden środek zwilżający na bazie mieszaniny: etoksyloowanych kwasów tłuszczowych i oksypropylenowanych kwasów tłuszczowych.

Istotą wynalazku jest także tkanina frotte na bazie włókien celulozowych, o własnościach higienizujących, zawierająca usnute i klejone: przędze osnowy podstawowej i przędze osnowy pętelkowej, oraz przędze wątku, łącznie utkane w tkaninę frotte wypraną i oczyszczoną albo wybieloną i ewentualnie zabarwioną po tkaniu, a następnie odwirowaną i wysuszoną. Tkanina frotte zawiera nanocząstki półprzewodnikowe wprowadzone do wysuszonej tkaniny frotte w postaci kompozycji apreterskiej zawierającej w składzie: co najmniej jeden rodzaj nanocząstek dwutlenku tytanu ($n\text{TiO}_2$) o średniej średnicy cząstek w zakresie od 10 do 100 nm, wybranych z grupy składającej się z: $n\text{TiO}_2$ w formie krystalicznej rutyłu, domieszkowanego azotem ($n\text{TiO}_2(\text{rutył})/\text{N}$) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 60 m^2/g oraz $n\text{TiO}_2$ w formie krystalicznej anataz ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 250 m^2/g , zawartych w kompozycji apreterskiej w całkowitej ilości $n\text{TiO}_2$ wynoszącej od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, a także nanocząstki tlenku cynku ($n\text{ZnO}$) o średniej średnicy tych nanocząstek w zakresie od 10 nm do 100 nm, zawarte w kompozycji apreterskiej w ilości od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, i ewentualnie środki uszlachetniające. Nanocząstki tkanina frotte ma wprowadzone poprzez napawanie tkaniny frotte tą kompozycją apreterską o temperaturze w zakresie 20–25°C, pH w zakresie 5,5–8, z jej odżęciem, przy czym nanocząstki półprzewodnikowe po apretowaniu i odżęciu, są utrwalone w tkaninie frotte poprzez jej wysuszenie w temperaturze w zakresie 130–150°C.

Korzystnie, tkanina frotte zawiera przędze z włókien bawełnianych.

Korzystnie, tkanina frotte zawiera co najmniej 10% wag. przędz z włókien bawełnianych w odniesieniu do całkowitej masy tkaniny frotte.

Istotą wynalazku jest ponadto ręcznik zawierający tą tkaninę frotte.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia schematycznie sposób wytwarzania tkaniny frotte o własnościach higienizujących w jednym przykładzie wykonania,

Fig. 2 przedstawia schematycznie sposób wytwarzania tkaniny frotte o własnościach higienizujących w następnym przykładzie wykonania;

Fig. 3A – 3G przedstawiają wyniki badań mikrobiologicznych prowadzonych warunkach modelowych dla tkanin frotte kontrolnych oraz o własnościach samoczyszczących;

Fig. 4A przedstawia wykresy liczby bakterii oraz liczby grzybów w powietrzu w łazienkach o oświetleniu naturalnym i o oświetleniu sztucznym, podczas użytkowania ręczników kontrolnych oraz ręczników o własnościach higienizujących;

Fig. 4B – 4D przedstawiają wykresy stężeń wybranych gazów (NO_2 , CO_2 , CO) w powietrzu w łazienkach o oświetleniu naturalnym i o oświetleniu sztucznym, podczas użytkowania ręczników kontrolnych oraz ręczników o własnościach higienizujących;

Fig. 5 przedstawia wynik oceny własności samoczyszczących różnych tkanin frotte.

Tkanina frotte wytworzona opracowanym sposobem charakteryzuje się własnościami higienizującymi i przeciwalergicznymi, nawet po wielokrotnym praniu. Ponadto ze względu na sposób jej wykończenia tkanina frotte posiada miękki chwyt i dobrą zwilżalność, dzięki czemu nadaje się w szczególności na ręczniki kąpielowe, a także ściereczki kuchenne typu frotte oraz do produkcji różnego rodzaju przyborów myjących bądź myjąco-czyszczących.

Zgodnie z opracowanym sposobem tkaninę frotte o własnościach higienizujących wytwarza się z: przędzy podłożowej, w tym przędzy wątkowej, oraz przędzy osnowowej na osnowę podstawową oraz przędzy okrywowej: osnowy pętłkowej, z której zbudowana jest okrywa pętłkowa tkaniny frotte. Korzystnie stosować można przędze na bazie włókien celulozowych, w tym w szczególności bawełnianych. Przykładowo, stosować można przędze w całości wykonane z włókien bawełnianych, z wytworzeniem tkaniny frotte o składzie, korzystnie: od 10% do 100% bawełny.

Proces przygotowania przędzy oraz tkaniny frotte, aż do etapu uzyskania półwyrobu, będącego surową czyli niewykończoną tkaniną frotte, może być realizowany za pomocą różnych technik, w tym technik znanych fachowcom, obejmujących przygotowanie przędzy oraz tkanie tkaniny frotte. Korzystnie tkaninę frotte można wytwarzać w technologii wytwórczej tkanin kolorowo-tkanych, jak schematycznie przedstawiono na Fig. 1 – w jednym przykładzie wykonania tkaniny frotte, bądź w technologii wytwarzania tkanin bielonych i/lub barwionych, jak schematycznie przedstawiono na Fig. 2 – w następnym przykładzie wykonania tkaniny frotte. Według opracowanego sposobu, utkany materiał frotte poddaje się operacjom wykończania obejmującym apretowanie i suszenie, w wyniku których uzyskuje się własności higienizujące tkaniny frotte.

Poszczególne kroki procesu wytwórczego prowadzi się zgodnie z parametrami technologicznymi (takimi jak czas, prędkość, krotność, temperatura, stosowane środki, pH) znanymi specjalistom, o ile nie zostało to określone inaczej poniżej.

W opracowanym sposobie do produkcji tkaniny frotte można stosować przędze wątkowe bez wstępnej obróbki, przykładowo takie jak przędze surowe z przędzalni. Surowe przędze wątkowe zawierają naturalne woski, lepiszcza – dlatego też przędza jest zasadniczo gładka, co zapewnia jej odpowiedni poślizg w procesie tkania materiału frotte.

Jak przedstawiono schematycznie na Fig. 1, proces technologiczny może obejmować bielenie i barwienie przędzy osnowowej w etapie 111. Proces bielenia przędzy może być realizowany z zastosowaniem konwencjonalnych metod bielenia z wykorzystaniem różnych środków bielących. Korzystnie, bielenie w etapie 111 prowadzi się metodami nadtlenkowymi w warunkach niskotemperaturowych i w obecności wielofunkcyjnego środka pomocniczego pełniącego rolę: środka sekwestrującego metale ciężkie, takie jak miedź bądź żelazo, stabilizatora rozkładu nadtlenu wodoru oraz środka poprawiającego zwilżalność włókien bawełnianych. Prowadzony w takich warunkach proces bielenia przyczynia się do ograniczenia niebezpieczeństwa uszkodzeń chemicznych włókien celulozowych, w porównaniu do włókien bielonych w standardowych temperaturach oraz zmniejszenia energochłonności procesu bielenia. Wybielone przędze osnowowe barwi się na wybrany kolor. Barwienie może być realizowane za pomocą różnych barwników, w zależności od docelowego efektu estetycznego w tym wybranego

koloru, jego intensywności, bądź trwałości. Korzystnie barwienie można prowadzić z zastosowaniem barwników reaktywnych, to jest posiadających w swojej strukturze czynne chemicznie atomy lub ugrupowania atomów zdolne do reakcji z reaktywnymi grupami włókna (np. grupy hydroksylowe celulozy, aminowe poliamidu, wełny), z którymi barwnik tworzy wiązania kowalencyjne. Barwniki reaktywne tworzą wiązanie kowalencyjne z celulozą w środowisku alkalicznym, przy czym aby ograniczyć zjawisko hydrolizy barwników reaktywnych niezbędne w procesie barwienia środki alkaliczne typowo dodaje się w możliwie jak najpóźniejszym etapie barwienia i w optymalnych ilościach lub dozuje się w sposób automatyczny. W szczególności stosować można barwniki reaktywne charakteryzujące się: wysoką reaktywnością, co pozwala na stosowanie ich w niskotemperaturowych sposobach barwienia, wysokim powinowactwem do włókien celulozowych, a w związku z tym wysokim wyczerpaniem barwnika z kąpieli, co zmniejsza straty barwnika oraz pozwala na uzyskanie bardziej intensywnych kolorów w porównaniu do klasycznych barwników reaktywnych stosowanych przy tej samej intensywności wybarwień (stężenie początkowe barwnika w kąpieli), wysokim stopniem związania barwnika z włóknem celulozowym, co w istotny sposób zmniejsza ilość barwnika niezwiązanego z włóknem, który należy usunąć z wyrobu po procesie barwienia. W procesie barwienia stosować można automatyczne dozowanie barwników i środków pomocniczych: alkaliów do kąpieli barwiącej. Zaletą stosowania barwników reaktywnych jest podwyższony poziom odporności wybarwień na działanie reaktywnych form tlenu.

Następnie, wybarwione przędze osnowowe dzieli się na osnowę podstawową i osnowę pętłkową, po czym przędze te poddaje się następującym po sobie etapom snucia 112, 122 oraz klejenia 113, 123, które realizowane są niezależnie dla każdego z tych dwóch rodzajów przędzy osnowowej – tak jak przedstawiono na Fig. 1. Klejenie prowadzi się celem wzmocnienia przędz osnowy. Snucie 112, 122 i klejenie 113, 123 może być realizowane za pomocą technik oraz środków pomocniczych, które są znane fachowcom. Przykładowo, snucie w etapie 112 oraz 113 przędzy osnowowej może być realizowane na snowarkach, gdzie przędze osnowowe układa się równolegle i napina, a następnie przewija się przędze na wał osnowy. Natomiast klejenie 113, 123 może być realizowane w procesie napawania przędz osnowowych klejonką i wysuszenia. W etapie 113, 123 korzystnie stosuje się klejonki skrobiowe, ponieważ nadają się one do klejenia osnów z włókien bawełnianych. Napawanie przędz klejonką może być realizowane za pomocą klejarki z możliwością regulacji i kontroli naprężenia przędzy osnowowej w procesie klejenia oraz możliwością kontroli temperatury bębnow i kąpieli klejącej oraz wilgotności osnowy.

Tak przygotowane przędze osnowowe: osnowy podstawowej i osnowy pętłkowej poddaje się procesowi tkania z przędzami wątkowymi w etapie 130, uzyskując półwyrób – surową tkaninę frotte, który w następnym etapie 131 pierze się i oczyszcza celem usunięcia z wyrobów klejonek skrobiowych, natłustek i preparacji z przędzy, czy ewentualnych zabrudzeń powstałych w procesie tkania wyrobów. W etapie 131 oczyszczanie może być prowadzone metodami enzymatycznymi z zastosowaniem enzymów z grupy amylaz, katalizujących rozkład skrobi. W celu usunięcia z powierzchni wyrobów luźnych włókienek oraz zapewnienia wyrobom odpowiedniej miękkości i sprężystości tkaniny frotte wyroby można poddawać procesowi biowykończenia z zastosowaniem enzymów z grupy cellulaz, w celu kontrolowanej hydrolizy włókien celulozowych. Korzystnie biowykończenie enzymami z grupy cellulaz może być prowadzone w temperaturze 45–55°C, i pH: 4,5–5,5 – dla cellulaz kwaśnych, co stanowi warunki optymalne dla działania tych enzymów. W przypadku zastosowania biowykończenia konieczna jest następna dezaktywacja enzymów. Proces dezaktywacji prowadzić można na dwa sposoby: poprzez podwyższenie temperatury kąpieli lub przez zmianę odczynu kąpieli na pH alkaliczne.

Wypraną i oczyszczoną tkaninę frotte, w etapach 132 i 133 wiruje się i suszy. Suszenie może być realizowane za pomocą suszarek bębnowych, suszarek ramowych bądź tamblerów szerokościowych. Wysuszoną tkaninę frotte kolorowo-tkaną poddaje się następnie operacji wykończenia zgodnie z opracowanym sposobem, celem uzyskania własności higienizujących.

Tkaninę frotte przygotowaną do operacji wykończenia według opracowanego sposobu można wytwarzać także w technologii tkanin bielonych i/lub barwionych, jak przedstawiono schematycznie na Fig. 2. Proces ten może obejmować w pierwszej kolejności: podział przędzy osnowowej na osnowę podstawową i osnowę pętłkową, oraz niezależne snucie 212, 222 i klejenie 213, 223 osnowy podstawowej i osnowy pętłkowej. Operacje snucia i klejenia w etapach 212, 222 i 213, 223 mogą być realizowane w sposób analogiczny jak w przypadku wyrobów kolorowo-tkanych, to jest na przykład analogicznie jak w etapach snucia 112, 122 i klejenia 113, 123 wg Fig. 1. Następnie przędze osnowowe: osnowy podstawowej i osnowy pętłkowej poddaje się procesowi tkania z przędzami wątkowymi w etapie 230, uzyskując półwyrób – surową tkaninę frotte, którą odkleja się i bieli w etapie 231. Odklejanie ma na celu usunięcie klejonek z tkaniny frotte. Do usuwania klejonek skrobiowych stosować można

różne środki, w tym na przykład enzymy z grupy amylaz, które katalizują rozkład skrobi i są przeznaczone do klejonek skrobiowych. Produkty degradacji skrobi po odklejaniu są rozpuszczalne w wodzie i mogą być usuwane z włókna w dodatkowym procesie prania po odklejaniu. Metody enzymatyczne odklejania można prowadzić metodami okresowymi.

W etapie 231, po odklejaniu tkaninę frotte bieli się. Proces bielenia korzystnie można realizować metodami nadtlenkowymi z obróbką wstępną przykładowo polegającą na obgotowaniu wyrobów w kąpeli alkalicznej w obecności związków powierzchniowo-czynnych i w podwyższonej temperaturze. Nadtlenkowy proces bielenia wyrobów bawełnianych można prowadzić temperaturze 95–98°C, po uprzednim obgotowaniu wyrobów w alkalicznej kąpeli. Obniżenie temperatury bielenia z 95°C do 80°C oraz prowadzenie procesów obróbki wstępnej i bielenia metodami jednokąpielowymi zapewnia ograniczenie zużycia energii oraz oszczędność wody i czasu. Ponadto, z uwagi na mniej agresywne warunki tej obróbki, uzyskuje się tkaninę frotte charakteryzującą się poprawionym chwytem oraz mniejszym ubytkiem masy. W produkcji wyrobów białych bielenie chemiczne wykonuje się przy wyższym stężeniu nadtlenu wodoru, a w celu zapewnienia pełnej bieli można dodatkowo stosować rozjaśniacze optyczne.

Wybieloną tkaninę frotte opcjonalnie barwi się w etapie 231 a na wybrany kolor, przy czym korzystnie tkaniny frotte przeznaczone do konfekcjonowania na kolory podbielą się chemicznie, co zapewnia usunięcie łusek nasiennych bawełny, częściowo naturalnych barwników bawełny, nadających surowej bawełnie szarozółty kolor, i tym samym czystość kolorów w etapie barwienia 231a. Ewentualne barwienie w etapie 231a, po etapie bielenia 231 prowadzi się w przypadku produkcji wyrobów kolorowych. Korzystnie barwienie 231a może być poprzedzone oczyszczaniem, w którym z tkaniny frotte usuwa się pozostałości nitki i włókienek. Ponadto w celu ograniczenia zużycia wody, skrócenia czasu obróbki i ograniczenia zużycia energii, proces oczyszczania można prowadzić z zastosowaniem enzymów cellulitycznych, metodą jednokąpielową dwustopniową przy zastosowaniu cellulaz obojętnych w pierwszym etapie procesu barwienia oraz gorących barwników reaktywnych w drugim etapie procesu barwienia. Barwniki reaktywne mogą być наносzone w warunkach podwyższonej temperatury i środowisku alkalicznym, co promuje reakcję wiązania barwnika z włóknem celulozowym. W tych warunkach enzymy cellulityczne ulegają dezaktywacji. Wybieloną i ewentualnie wybarwioną tkaninę frotte wiruje się w etapie 232 i suszy w etapie 233. W etapie suszenia można stosować urządzenia suszące takie same jak w etapie 133.

Wysuszony materiał frotte poddaje się następnie operacji wykończenia zgodnie z opracowanym sposobem, celem uzyskania własności higienizujących. Proces wykończenia obejmuje apretowanie odpowiednio w etapie 134 lub 234 oraz suszenie odpowiednio w etapie 135 lub 235. W etapie apretowania 134, 234 tkaninę frotte poddaje się napawaniu wodną kompozycją apreterską zawierającą w składzie:

- co najmniej jeden rodzaj nanocząstek dwutlenku tytanu ($n\text{TiO}_2$) o średniej średnicy w zakresie od 10 do 100 nm wybrany z grupy składającej się z:
 - $n\text{TiO}_2$ w formie krystalicznej: rutylu, domieszkowanego azotem ($n\text{TiO}_2(\text{rutyl})/\text{N}$) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż $60 \text{ m}^2/\text{g}$, a korzystnie o średniej średnicy wynoszącej 30 nm oraz
 - $n\text{TiO}_2$ w formie krystalicznej anataz ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż $250 \text{ m}^2/\text{g}$, a korzystnie o średniej średnicy wynoszącej 10 nm, w łącznej w ilości tych nanocząstek od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, oraz
- nanocząstki tlenku cynku ($n\text{ZnO}$) o średniej średnicy od 10 do 100 nm, a korzystnie o średniej średnicy wynoszącej 50 nm, w ilości od 2,5 do 5 g/dm^3 wody.

Nanocząstki dwutlenku tytanu w formie krystalicznej rutylu domieszkowane są azotem w ilości około 0,02% $n\text{TiO}_2$.

Natomiast nanocząstki w formie krystalicznej anataz nie wymagają domieszkowania azotem. Taki dobór nanocząstek dwutlenku tytanu, o powyższych parametrach zapewnia odpowiednio szerokie spektrum aktywności fotokatalitycznej, w zakresie światła widzialnego.

Opracowana wodna kompozycja apreterską może zatem zawierać:

- ($n\text{TiO}_2(\text{rutyl})/\text{N}$) w ilości od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, bez dodatku ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$), albo
- ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$) w ilości od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, bez dodatku ($n\text{TiO}_2(\text{rutyl})/\text{N}$), albo
- mieszanek $n\text{TiO}_2$: ($n\text{TiO}_2(\text{rutyl})/\text{N}$) i ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$) w łącznej ilości $n\text{TiO}_2$ od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, przy czym korzystnym jest stosowanie mieszanki $n\text{TiO}_2$ o udziale wagowym poszczególnych jej nanocząstek ($n\text{TiO}_2(\text{rutyl})/\text{N}$) : $n\text{TiO}_2(\text{anataz})$ w zakresie od 10 : 90 do 90 : 10. Zastosowanie takiej

mieszanki nTiO₂ dodatkowo poszerza spektrum aktywności fotokatalitycznej nTiO₂, zarówno światła naturalnego jak i sztucznego.

Korzystnie kompozycja apreterską może zawierać ponadto środki pomocnicze i/lub uszlachetniające, w tym:

- co najmniej jeden środek dyspergujący przykładowo wybrany z grupy składającej się z: węglowodorów aromatycznych, alkoholi etoksyloowanych w ilości umożliwiającej uzyskanie zasadniczo trwałej dyspersji składników kąpieli; przykładowo stosować można środek dyspergujący: Setalan DFT czy Setalan GLN, (Setas Kimya Sanayi A.S, Turcja), czy kwas cytrynowy (Brenntag Polska), czy Optawon NW (Zschimmer & Schwarz, Niemcy), czy Auxical CF (Auxicolor Hiszpania), czy Nergal WLI (Nearchimica SpA Włochy) w ilości 2 g/dm³ wody,
- co najmniej jeden środek zmiękczający, przykładowo składający się z mieszaniny: czwartorzędowych amidów tłuszczowych i etoksyloowanych alkoholi tłuszczowych, lub polisiloksanów, w ilości umożliwiającej uzyskanie miękkiego chwytu tkaniny frotte; przykładowo stosować można środek zmiękczający: Persoftal Hydrosoft (Tanatex Chemicals B.V, Holandia), czy Cefasoft SHD lub Adulcinol T7531 (Zschimmer & Schwarz, Niemcy), czy Auximina HF (Auxicolor Hiszpania), czy Nearsoft QHC lub Nearfinish TC-DF (Nearchimica SpA Włochy), w ilości 40 g/dm³ wody,
- co najmniej jeden środek zwilżający przykładowo składający się z mieszaniny: etoksyloowanych kwasów tłuszczowych i oksypropylenowanych kwasów tłuszczowych w ilości umożliwiającej zwilżenie włókien tkaniny frotte; przykładowo stosować można środek zwilżający: Newalol PFN (Zschimmer & Schwarz, Niemcy) czy Ecoapon SOL lub Achiterge X 150 (Achitex Minerva SpA Włochy), czy Cottoclarin®OK (Pulcra Chemicals Niemcy), czy Nearfil FB-RW (Nearchimica SpA Włochy), w ilości 0,6 g/dm³ wody, oraz
- środek wiążący na bazie polimeru sieciującego w podwyższonej temperaturze (termosieciovanie), taki jak na przykład: żywice akrylowe, anionowy polimer akrylowy, w ilości zapewniającej utrwalenie nanocząstek w strukturze tkaniny frotte; przykładowo stosować można środek wiążący: Auxicover NI77 czy Auxiran ACR ECO (Auxicolor Hiszpania), czy Nearprint MLD lub Ankrylat AC 102 (Nearchimica SpA Włochy), czy SilpureFBR-5: składnik B (The Thomson Research Associates Group, Kanada), w ilości od 23 do 46 g/dm³.

W etapie 134, 234 tkaninę frotte poddaje się apretowaniu, to jest napawaniu kąpielą apreterskiej o powyższym składzie, utrzymując pH tej kąpieli w zakresie 5,5–8 i jej temperaturę na poziomie 20–25°C. Apretowanie można prowadzić metodą jednoetapową, dwuetapową lub wieloetapową. W metodzie jednoetapowej do kąpieli apreterskiej wprowadza się tkaninę bezpośrednio po suszeniu, a w metodzie dwuetapowej stosuje się w linii technologicznej układ dwóch napawarek, pierwsza z kąpielą wodną i odżęciem po kąpieli, celem wyrównania wilgotności tkaniny na jej długości i szerokości oraz druga napawarka z kompozycją apreterską do której wprowadza się tkaninę bezpośrednio po odżęciu w napawarce pierwszej. W metodzie dwuetapowej uzyskuje się bardziej równomierny rozkład nanocząstek: nTiO₂(rutyl)/N i/lub nTiO₂(anataz) i nZnO w tkaninie frotte. Ponadto w przypadku zastosowania w składzie wodnej kompozycji apreterskiej – środka wiążącego na bazie polimeru, opisanego powyżej, tkaninę frotte można zmiękczyć w aparacie do barwienia – jako końcowa operacja etapu barwienia 231a, a w etapie apretowania 234, wysuszoną tkaninę frotte można napawać wodną kompozycją apreterską zawierającą środek wiążący na bazie polimeru sieciującego oraz nanocząstki: nTiO₂, nZnO, a zatem bez dodatku środka zmiękczającego. Opcjonalnie proces napawania 134, 234 można prowadzić dwuetapowo w taki sposób, że w pierwszej kolejności napawania tkaninę frotte obrabia się wodną kąpielą apreterską zawierającą środek wiążący na bazie polimeru oraz nanocząstki: nTiO₂, nZnO – kąpiel pierwsza, po czym tkaninę się suszy, a następnie tkaninę frotte poddaje się napawaniu wodną kąpielą zawierającą środek zmiękczający – druga kąpiel. Ponadto, kolejność tych kąpeli: pierwszej i drugiej można odwrócić, czyli w pierwszej kolejności można napawać tkaninę środkiem zmiękczającym, wysuszyć, a następnie poddawać tkaninę napawaniu wodną kąpielą apreterską zawierającą nanocząstki i żywicę zawierającą środek wiążący na bazie polimeru oraz nanocząstki: nTiO₂, nZnO. Jest to spowodowane działaniem środka wiążącego, który zapewnia trwale związanie nanocząstek w tkaninie frotte. Dlatego też dodatkowe etapy jej uszlachetniania mogą być realizowane zarówno przed jak i po napawaniu nanocząstkami.

Korzystnie, apretowanie jest realizowane za pomocą napawarki szerokościowej zwanej także furlardem, za pomocą której tkaninę frotte w postaci pasa bez końca przeciąga się w szerokości przez koryto wanny wypełnione kompozycją apreterską, z następnym równomiernym odżęciem za pomocą układu wałów dociskowych, przykładowo przy ustawie siły docisku wałów wynoszącej 3 kG/cm², celem uzyskania jednorodnego naniesienia kompozycji apreterskiej. Ze względu na tendencję do sedimentacji

składników kompozycji apreterskiej, korzystnie stosować można napawarki szerokościowe z systemem ciągłego mieszania kąpieli.

Po apretowaniu tkaninę frotte suszy się w temperaturze w zakresie 130–150°C, a korzystnie w temperaturze 150°C, przez czas niezbędny na wysuszenie tkaniny frotte do wilgotności w zakresie od 5 do 14%. Jest to spowodowane tym, że bawełna ma naturalną wilgotność do 8,5%, natomiast przy klejeniu na klejarce korzystnie ustawia się wartość wilgotności dla bawełny równą 7%. Zasadniczo bawełny nie należy przesuszać poniżej wartości 5%. W przypadku zastosowania włókien wiskozowych na tkaninę frotte, zawartość wilgoci we włóknach nie powinna natomiast przekraczać 16%, w związku z tym dla tkaniny frotte na bazie włókien celulozowych, optymalna wilgotność tkaniny to zakres 5–14%.

Operację apretowania 134, 234 kompozycją apreterską prowadzi się co najmniej jeden raz, a korzystnie apretowanie 134, 234 można powtarzać dwukrotnie, lub też korzystnie trzykrotnie, susząc tkaninę frotte po każdej operacji apretowania, co schematycznie oznaczono strzałką na Fig. 1 i 2.

Suszenie w etapie 135, 235 w temperaturze jak wskazano powyżej każdorazowo zapewnia utrwalenie składników kompozycji apreterskiej w tkaninie frotte. Dlatego też, ze wzrostem liczby powtórzeń procesu apretowania i suszenia wzrasta stopień ich utrwalenia w tkaninie frotte.

Ponadto w przypadku dodatku do wodnej kąpieli apreterskiej środka wiążącego na bazie polimeru, suszenie 135, 235 w temperaturze w zakresie 130–150°C, każdorazowo po apretowaniu 134, 234 zapewnia ponadto utrwalenie tego środka wiążącego, a tym samym dodatkowo utrwalenie nanocząstek w tkaninie frotte.

Wysuszoną tkaninę frotte w etapie 136, 236 można dodatkowo poddawać egalizowaniu celem uzyskania odpowiednich własności estetycznych i użytkowych tkaniny frotte w tym: wyrównanie powierzchni wyrobu, relaksacja wyrobu, zapewnienie odpowiedniej kurczliwości ręczników, otworzenie okrywy pętelkowej wyrobu, zapewnienie miękkiego pełnego chwytu wyrobu, nadanie finalnej szerokości. Korzystnie, proces egalizacji prowadzić można metodą parowania, przykładowo na urządzeniu pozwalającym na likwidację skosów wątkowych poprzez prowadzenie w odpowiedni sposób na łańcuchach kłapkowych. Następnie, w etapie 137, 237 tkaninę frotte można konfekcjonować, wykonując ręczniki frotte o własnościach higienizujących.

Wytworzona tkanina frotte nadaje się w szczególności na ręczniki kąpielowe, ściereczki kuchenne oraz do produkcji różnych przyrządów myjących na przykład nakładek czyszczących do mopów.

Tkanina frotte otrzymana opracowanym sposobem wykazuje działanie higienizujące, w tym biobójcze i samoczyszczące, które osiągnięto w wyniku napawania tkaniny frotte kąpielą apreterską zawierającą w składzie: nanocząstki dwutlenku tytanu o strukturze krystalicznej rutyli domieszkowane azotem ($n\text{TiO}_2(\text{rutyli})/\text{N}$) i/lub nanocząstki dwutlenku tytanu w formie krystalicznej anatazy ($\text{TiO}_2(\text{anatazy})$) oraz nanocząstki tlenku cynku ($n\text{ZnO}$) – w odpowiednich proporcjach, a także zastosowanymi warunkami procesu apretowania i prowadzonego następnie suszenia, co łącznie zapewniło utrwalenie tych nanocząstek w tkaninie frotte.

Uzyskane własności higienizujące tkaniny frotte wynikają z fotokatalitycznego działania układu: $n\text{TiO}_2(\text{rutyli})/\text{N} : n\text{ZnO}$ i/lub $n\text{TiO}_2(\text{anatazy}) : n\text{ZnO}$, zawierającego odpowiednie wymiary każdego rodzaju zastosowanych nanocząstek, a także odpowiednich proporcjach tych składników. Przebieg procesów fotokatalitycznych dla tego układu obserwuje się w wyniku oświetlenia tkaniny światłem widzialnym, zarówno naturalnym jak i sztucznym, na przykład takim jak światło emitowane przez żarówki. Dzięki temu wyroby z tkaniny frotte wykazują własności higienizujące zarówno w przypadku ich użytkowania w pomieszczeniach z dostępem światła dziennego jak i sztucznie oświetlanych, takich jak niektóre pomieszczenia sanitarne na przykład łazienki czy toalety.

W toku przeprowadzonych badań, które omówiono szczegółowo poniżej, zaobserwowano między innymi, że w wyniku oświetlenia tkaniny frotte światłem widzialnym, w obecności wody i tlenu zachodzą w jej obrębie fotokatalityczne reakcje utleniania, a przebieg tych reakcji jest szybki. Podczas tych reakcji związki organiczne, a zatem związki z których zbudowane są mikroorganizmy, składniki zabrudzeń oraz niektóre substancje szkodliwe występujące w powietrzu, w tym pochodzące ze spalin, na przykład: tlenki azotu, tlenki węgla, niektóre związki siarki, węglowodory na przykład benzen, które są w kontakcie z tkaniną frotte, ulegają stosunkowo szybkiemu utlenieniu – bezpośrednio do związków prostych, takich jak H_2O i CO_2 . Dzięki temu tkanina wykazuje własności biostatyczne, biobójcze, samoczyszczące oraz zdolność oczyszczania powietrza, łącznie określone jako higienizujące.

Własności te zapewniają znaczące ograniczenie powstawania nieprzyjemnego zapachu w zawilgoconych wyrobach z tkaniny frotte, takich jak na przykład ręczniki kąpielowe czy ściereczki. W szczególności, nawet po siedmiu dniach zawilgocone ręczniki wytworzone opracowanym sposobem

charakteryzują się zapachem neutralnym lub zapachem świeżego prania – w zależności od zastosowanego składu kompozycji apreterskiej.

Wytworzona tkanina frotte, ze względu na własności higienizujące może być zatem użytkowana przez dłuższy czas pomiędzy praniem, ponieważ stanowi środowisko niekorzystne dla rozwoju mikroorganizmów oraz wykazuje własności dezodoryzujące. Dzięki temu zawilgocona tkanina frotte wykazuje neutralny zapach.

Tkanina frotte wykazuje własności higienizujące zarówno w pomieszczeniach o oświetleniu sztucznym jak i naturalnym, w tym także w pomieszczeniach sanitarnych charakteryzujących się zwiększoną wilgotnością względną.

Dodatkowo, wytworzona tkanina frotte charakteryzuje się miękkim chwytem i poprawioną chłonnością wody w wyniku dobrych własności antystatycznych zapewnionych składem zastosowanej kompozycji apreterskiej.

Natomiast zastosowanie w składzie kompozycji apreterskiej środka wiążącego na bazie polimeru sieciującego termicznie zapewniło dodatkowy efekt poprawy trwałości własności samoczyszczących tkaniny po procesie. Bawełniana tkanina frotte apretowana w kąpieli zawierającej środek wiążący wskazany powyżej, wykazuje właściwości samoczyszczące nawet po wielokrotnych cyklach prania i suszenia: stopień usunięcia plam dla tak wykończonych, a następnie 30-krotnie pranej/suszonej tkaniny frotte oceniono na 2 według szarej skali, co omówiono szczegółowo poniżej.

PRZYKŁAD WYKONANIA 1 – tkanina frotte wykonana w skali laboratoryjnej

Z przędzy bawełnianej wykonano tkaninę frotte, którą po utkaniu wybielono, odwirowano i wysuszono. Następnie przygotowano sześć kompozycji apreterskich zawierających w składzie dwutlenek tytanu o strukturze krystalicznej rutyli i średniej średnicy cząstek wynoszącej 30 nm domieszkowany azotem ($n\text{TiO}_2(\text{rutyli})/\text{N}$) i/lub dwutlenek tytanu o strukturze krystalicznej anatazu ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$) i średniej średnicy cząstek wynoszącej 10 nm ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$) oraz tlenek cynku ($n\text{ZnO}$) o średniej średnicy cząstek 86 nm, oraz kompozycję apreterską kontrolną (ślepa próba) – nie zawierającą $n\text{TiO}_2(\text{rutyli})/\text{N}$ ani $n\text{TiO}_2(\text{anataz})$ ani $n\text{ZnO}$, składy wszystkich kompozycji apreterskich zestawiono w Tabeli 1 poniżej.

Do przygotowania kompozycji apreterskich użyto dyspersję $n\text{TiO}_2(\text{rutyli})/\text{N}$ $n\text{TiO}_2(\text{anataz})$ oraz $n\text{ZnO}$, będące środkami dostępnymi handlowo odpowiednio pod nazwami: $n\text{TiO}_2(\text{rutyli})/\text{N}$: CCR 200N (Cinkarna, Słowenia) w formie dyspersji zawierającej 15% nanocząstek TiO_2 (o strukturze krystalicznej rutyli) domieszkowany azotem, $n\text{TiO}_2(\text{anataz})$ (o strukturze krystalicznej: anataz) o nazwie handlowej produktu: CCA 100BS (Cinkarna, Słowenia) oraz $n\text{ZnO}$: nZ-BOCH 202 (Bochemie, Czechy). Naważki środków CCR 200N lub CCA 100BS lub mieszaniny CCR 200N i CCA 100BS i nZ-BOCH 202 wymieszano w proporcjach odpowiadających docelowym stężeniom (Tabela 1) i uzupełniano wodą, a następnie mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w czasie 30 minut. W Tabeli 1 poniżej zestawiono składy otrzymanych kompozycji apreterskich. Następnie przygotowano pięć próbek wytworzonej tkaniny frotte, z których każdą apretowano w jednej ze sporządzonych kompozycji apreterskich. Proces apretowania dla każdej z próbek wykonano w laboratoryjnej napawarce wałowej produkcji E. Benz (Szwajcaria), stosując 3-krotny proces napawania oraz docisk wałów napawarki 40 kG/cm^2 , przy czym po każdej operacji napawania próbki suszono w laboratoryjnej suszarce ramowej, produkcji E. Benz (Szwajcaria), w temperaturze 150°C i czasie 3 minuty – po każdym apretowaniu. Temperatura kompozycji apreterskiej wynosiła: 25°C . Następnie próbki zwilżono wodą i inkubowano w przezroczystych eksykatorach przez siedem dni w świetle dziennym oraz w świetle sztucznym. Po tym czasie zwerfikowano zapach w każdym eksykatorze, wyniki zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1: składy sporządzonych kompozycji apreterskich oraz zapach próbek tkaniny frotte po 7-dniowej inkubacji w świetle dziennym:

	Numer próby	Stężenie nTiO ₂ (rutył)/N w kąpeli [g/dm ³]	Stężenie nTiO ₂ (anataz) w kąpeli [g/dm ³]	Stężenie nZnO w kąpeli [g/dm ³]	Zapach powietrza po 7-dniowej inkubacji
Światło dzienne	0 (ślepa próba - kontrola)	0	0	0	Nasilony zapach stęchlizny
	1	2,5	-	2,5	Zapach neutralny
	2	2,5	-	5	Zapach świeżego prania
	3	5	-	2,5	Zapach „basenowy”
	4	-	2,5	5	Zapach neutralny
	5	2,5	2,5	2,5	Zapach neutralny
Światło sztuczne	0	0	0	0	Wyczuwalny zapach stęchlizny
	1	2,5	-	2,5	Zapach neutralny
	2	2,5	-	5	Zapach neutralny
	3	5	-	2,5	Zapach neutralny
	4	-	2,5	5	Zapach neutralny
	5	2,5	2,5	2,5	Zapach neutralny

W wyniku przeprowadzonego badania odnotowany zapach powietrza nad apretowanymi próbkami inkubowanymi podczas naświetlania światłem dziennym i sztucznym potwierdził własności higienizujące wytworzonej tkaniny frotte, przejawiające się zapachem neutralnym, a nawet zapachem świeżego prania nad zawilgoconą próbką nr 2. Może to być spowodowane zapachem aktywnych form tlenu wydzielanych w procesie fotokatalizy. Natomiast uzyskany zapach „basenowy” próbki tkaniny frotte nr 3 może być wynikiem bardziej intensywnej reakcji fotokatalitycznych w porównaniu z pozostałymi próbkami.

W celu potwierdzenia korelacji zapachu próbek z liczbą drobnoustrojów na próbkach po 7-dniowej inkubacji w świetle dziennym i sztucznym wykonano badania ilości organizmów bakterii i pleśni. Otrzymane wyniki badań potwierdziły intensywny rozwój bakterii: na poziomie $1,4 \times 10^2$ jtk/cm² – w przypadku próby kontrolnej nr 0, inkubowanej w świetle dziennym (Tabela 1). Badania wykazały ponadto słaby wzrost bakterii i grzybów próbki nr 2, oraz bardzo słaby wzrost bakterii i grzybów próbki nr 4 (Tabela 1).

PRZYKŁAD WYKONANIA 2 – tkanina frotte wykonana w skali półtechnicznej

Z przędzy bawełnianej wykonano tkaninę frotte, którą po utkaniu wybielono, zabarwiono na kolor ecru 5723, odwirowano i wysuszono. Następnie przygotowano kompozycję apreterską o składzie: nZnO: 2,5 g/dm³ wody, nTiO₂(rutył)/N: 2,5 g/dm³ wody, środek dyspergujący: 2 g/dm³ wody, środek zmiękczający: 40 g/dm³ woda, środek zwilżający: 0,6 g/dm³ wody.

Tkaninę napawano jednokrotnie za pomocą napawarki szerokościowej i odżęto z zachowaniem modułu odżęcia wynoszącego 85–90%. W trakcie napawania utrzymywano pH kompozycji apreterskiej w zakresie 5,5–5,7 oraz temperaturę: 20°C.

Po napawaniu tkaninę frotte wysuszono w tamblersze szerokościowym w temperaturze 150°C w czasie 3 minut. Z tak przygotowanej tkaniny frotte konfekcjonowano ręczniki, które poddano badaniom omówionym szczegółowo poniżej.

Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej ręczników z tkaniny frotte otrzymanej opracowanym sposobem – badania modelowe oraz badania w warunkach rzeczywistych:

Przeprowadzono ocenę aktywności przeciwdrobnoustrojowej wykonanych ręczników z tkaniny frotte według Przykładu wykonania 2 oraz porównawczo ręczników dostępnych na rynku. Charakterystykę ręczników, z których pobrano próbki do badania, przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2: Charakterystyka badanych bawełnianych ręczników

L.p. (Nr próbki)	Charakterystyka
1	Ręcznik z deklaracją producenta o antybakteryjności, z bambusem w okrywie pętelkowej, kolor oliwka, 500g/m ³ , producent 1
2 (kontrola)	Ręcznik 100% bawełna, wykończenie standard, producent 1
3 (kontrola)	Ręcznik 100% bawełna, wykończenie standard, producent 2
4	Ręcznik z deklaracją antybakteryjności, 100% bawełna, gramatura: 550g/m ³ , kolor różowy, producent 2
5	Ręcznik wytworzony opracowanym sposobem (Przykład wykonania 2): wykończenie higienizujące, 100% bawełna, gramatura: 500g/m ² , kolor ecru 5723,
6 (kontrola)	Ręcznik niemodyfikowany 100% bawełna, gramatura: 500g/m ² , kolor sepia (beż) 5908, wykończenie standardowe (klasyczne), producent 3

Badania wykonane zostały metodą AATCC *Test Method 100–2004 Antimicrobial Finishes on Textile Materials: Assessment of Antimicrobial Finishes on Textile Materials, Technical Manual/2010.2004*. Zawiesiny inokulacyjne badanych bakterii, pleśni i drożdży uzyskano poprzez zaszczenie 40 ml sterylnego podłoża TSB – bakterie oraz podłoża MEB – drożdże. Następnie zaszczone podłoża inkubowano w temperaturze 30–37 ± 2°C przez 24–48 godzin. Inokulum pleśni uzyskano poprzez zmycie zarodników z podłoża MEA z 5-dniową hodowlą, stosując sterylne podłoże MEB. Gęstości przygotowanych zawiesin inokulacyjnych szczepów kolekcyjnych określono na podstawie metody seryjnych rozcieńczeń, których wyniki zestawiono w Tabeli 3, poniżej.

Tabela 3: Gęstość zawiesin inokulacyjnych mikroorganizmów stosowanych do oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej bawełnianych ręczników modyfikowanych

Mikroorganizmy	Gęstość inokulum [jtk/ml]
Bakterie	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536 (inkubacja badanych prób ręczników 7 dni)	Śr: 5,1×10 ⁹ OS: 9,0×10 ⁸
<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536 (inkubacja badanych prób ręczników 24 godz.)	Śr: 4,4×10 ⁹ OS: 6,0×10 ⁸

<i>Bacillus subtilis</i> NCAIM 01644 (inkubacja badanych prób ręczników 24 godz.)	Śr: $5,7 \times 10^7$ OS: $2,3 \times 10^7$
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 (inkubacja badanych prób ręczników 24 godz.)	Śr: $7,2 \times 10^8$ OS: $1,9 \times 10^8$
Drożdże	
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231 (inkubacja badanych prób ręczników 24 godz.)	Śr: $2,3 \times 10^8$ OS: $9,4 \times 10^7$
Pleśnie	
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 16404 (inkubacja badanych prób ręczników 24 godz.)	Śr: $7,3 \times 10^7$ OS: $1,9 \times 10^7$

Z bawełnianych ręczników modyfikowanych oraz kontrolnych (bez modyfikacji: wykończenie standardowe) zestawionych Tabeli 2, wycięto kwadraty o powierzchni 4 cm² (2 x 2 cm), na które nanoszono 0,1 ml sporządzonego inokulum bakterii, pleśni i drożdży. Zaszczepione mikroorganizmami próbki ręczników umieszczono na sterylnych płytkach Petriego i inkubowano w komorze klimatycznej Binder-720 w temperaturze $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $RH = 80 \pm 1\%$ bez dostępu światła (5 szczepów) oraz przechowywano w laboratorium (dostęp do światła widzialnego) w temperaturze $T = 21^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $RH = 65\%$ (1 szczep).

Próbki ręczników badano zaraz po zaszczepieniu zawiesiną inokulacyjną (w czasie $t = 0$ godzin) i po 24 godzinach inkubacji (5 szczepów) oraz po 7 dniach (1 szczep – *E.coli*). Próbkę badanego ręcznika umieszczano w plastikowych pojemnikach zawierających 50 ml sterylnej 0,85% soli fizjologicznej i wytrząsano przez 5 min. Następnie wykonano rozcieńczenia próbek w 0,85% soli fizjologicznej (od 10^{-2} do 10^{-6}) i wysiano po 1 ml i 0,1 ml z odpowiednich rozcieńczeń na sterylne płytki Petriego, zalano je podłożem półpłynnym TSA dla bakterii oraz MEA dla pleśni i drożdży. Płytki inkubowano w temperaturze $30 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 24–48 godzin (bakterie, drożdże) oraz w temp. $27 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 72 godziny (pleśnie), a następnie zliczono wyrosłe kolonie (wynik podano w jtk/4 cm²). Badania wykonano w 3 niezależnych powtórzeniach dla każdego badanego wariantu.

Wyznaczono współczynniki przeżywalności na bawełnianych ręcznikach modyfikowanych oraz określono aktywność przeciwdrobnoustrojową: biobójczą i biostatyczną tych ręczników. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach na Fig. 3A – 3G. Wyniki badań potwierdziły zatem własności higienizujące ręczników z tkaniny frotte wytworzonej opracowanym sposobem: próbka nr 5.

Porównując aktywność biologiczną badanych ręczników: próbki 1–6 (Tabela 2), wg wykresów Fig. 3A – 3G można stwierdzić, że najwyższą aktywnością przeciwdrobnoustrojową charakteryzuje się ręcznik z tkaniny wytworzonej opracowanym sposobem (Tabela 2, próbka nr 5), wobec wszystkich testowanych drobnoustrojów. Pozostałe modyfikowane ręczniki (Tabela 2, próbki 1–4, oraz 6) charakteryzowała niska aktywność biostatyczna wobec bakterii *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* oraz niska aktywność biobójczą wobec pleśni *Aspergillus niger*. Ręczniki: próbki 1 i 4 (Tabela 2) o zadeklarowanej przez producenta antybakteryjności, nie oddziaływały biobójczo ani hamująco

wobec drożdży *Candida albicans*. Spośród ręczników próbki nr 1 i 4 wyższą aktywnością przeciwdrobnoustrojową charakteryzował się jedynie ręcznik: próbka nr 4. Tym samym badania potwierdziły własności higienizujące tkaniny frotte otrzymanej opracowanym sposobem.

Badania mikrobiologiczne przeprowadzono ponadto dla ręczników według Tabeli 2, użytkowanych w warunkach rzeczywistych przez siedem dni, w łazience o oświetleniu naturalnym oraz w łazience o oświetleniu sztucznym. Otrzymane wyniki potwierdziły wysoki spadek liczby drobnoustrojów na ręcznikach według Przykładu wykonania 2 (Tabela 2, próbka nr 5) w porównaniu do ręczników kontrolnych, co świadczy o ich wysokiej aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Podczas 7-dniowego użytkowania modyfikowanych ręczników zaobserwowano znaczną redukcję liczby mikroorganizmów w powietrzu, odpowiednio o 66% dla bakterii i o 76% dla grzybów w łazience z oświetleniem sztucznym oraz o 76% dla bakterii i o 78% dla grzybów w łazience z oświetleniem naturalnym.

Ocena emisji mikroorganizmów z ręcznika (tkanina frotte) do powietrza – badania w warunkach rzeczywistych:

W celu dalszej weryfikacji uzyskanych własności higienizujących, wykonano ocenę oddziaływania ręczników z tkaniny frotte, wytworzonej w Przykładzie wykonania 2 oraz porównawczo ręczników dostępnych na rynku. Ręczniki użytkowano przez siedem dni w dwóch różnych łazienkach: jednej o oświetleniu sztucznym, a drugiej o oświetleniu naturalnym, stosując początkowo przez 7 dni dwa ręczniki kontrolne, a następnie zastępując je na kolejne 7 dni ręcznikami z tkaniny frotte wg Przykładu wykonania 2.

Warunki testowe w łazienkach były porównywalne w przypadku testu ręczników kontrolnych: bez modyfikacji oraz ręczników o własnościach higienizujących: wytworzonych opracowanym sposobem.

Liczbę bakterii i grzybów w powietrzu wyznaczono metodą zderzeniową z wykorzystaniem próbki powietrza Mass 100 f. Merck (Darmstadt, Niemcy). 3-krotnie podczas każdego cyklu badań (tj. 3 razy dla każdego ręcznika kontrolnego i 3 razy dla ręcznika o własnościach higienizujących, w każdej łazience) pobrano próbki powietrza o objętości 100 l (w czasie $t = 1$ dzień, 3 dni, oraz 7 dni) na pożywkę TSA z nystatyną (oznaczenie ogólnej liczby bakterii) oraz MEA z chloramfenikolem (oznaczenie ogólnej liczby grzybów). Próbki inkubowano w warunkach: bakterie: 24 godziny, temp. 37°C. Grzyby: 5 dni, temp. 27°C. Po inkubacji zliczono wyrosłe kolonie, wynik podano w jednostce: jtk/m³ i określono stężenie wybranych gazów w tych próbkach. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną wszystkich powtórzeń w danym miejscu. Każde oznaczenie wykonano w 3 niezależnych powtórzeniach w odległości około 50 cm od użytkowanych ręczników. Otrzymane wyniki zestawiono na Fig 4A – 4D. Wyniki potwierdziły własności higienizujące tkaniny frotte wytworzonej opracowanym sposobem. W szczególności jak widać na wykresach Fig. 4A, użytkowanie ręcznika o własnościach higienizujących w łazience o naturalnym jak i sztucznym oświetleniu wpływa na znaczące obniżenie stężeń bakterii oraz grzybów w powietrzu, a także zawartości w powietrzu gazów w tym NO₂, CO₂ i CO (Fig. 4B – 4D), które mogą pochodzić zarówno z zanieczyszczeń występujących w powietrzu, w tym spalin, a także mogą być emitowane z samego ręcznika w konsekwencji zastosowanych środków chemicznych w wykończeniach apreterskich, a także stosowanych przez użytkownika kosmetyków. Tym samym własności higienizujące wytworzonej tkaniny frotte przejawiają się w oczyszczaniu powietrza w pomieszczeniach, w których materiał ten jest przechowywany i użytkowany.

Ocena własności samoczyszczących ręczników z tkaniny frotte otrzymanej opracowanym sposobem:

Wykonano testy porównawcze ręczników z tkaniny frotte o własnościach higienizujących, ręczników z tkaniny frotte niemodyfikowanej – wykończonych standardowo (bez kompozycji apreterskiej) oraz ręczników dostępnych handlowo o własnościach antibakteryjnych deklarowanych przez producenta. Wyniki testów przedstawiono na Fig. 5, gdzie oznaczenia 1–4 odpowiadają następującym próbom:

- 1 – ręcznik niemodyfikowany (bez apretury), próba zaplamiona i poddana naświetlaniu światłem sztucznym 6 godzin; ocena zmiany barwy: minimalna zmiana koloru: część naświetlana – część zakryta (nie-naświetlana). Oznacza to brak własności samoczyszczących;
- 2 – ręcznik o własnościach higienizujących (wytworzony opracowanym sposobem); próba zaplamiona i poddana naświetlaniu 6 godziny światłem sztucznym, ocena zmiany barwy: bardzo duża różnica kolorów: część naświetlana – część zakryta (nienaświetlana). Oznacza to silne własności samoczyszczące, potwierdzające występowanie zjawiska fotokatalizy;
- 3 – ręcznik bambusowy gładki kolor oliwka o własnościach antibakteryjnych deklarowanych przez producenta; próba zaplamiona i poddana naświetlaniu 6 godzin światłem sztucznym, ocena zmiany barwy:

na granicy rozpoznawalności różnicy kolorów: część naświetlana – część zakryta (nienaświetlana). Oznacza to brak własności samoczyszczących;

4 – ręcznik o własnościach antibakteryjnych deklarowanych przez producenta, kolor różowy; próba zaplamiona i poddana naświetlaniu 6 godzin światłem sztucznym, ocena zmiany barwy: na granicy rozpoznawalności różnicy kolorów: część naświetlana – część zakryta (nienaświetlana). Oznacza to brak własności samoczyszczących.

Do oceny zmiany barwy (Fig. 5) zastosowano szarą skalę. Wszystkie próby wykonano w jednakowych warunkach. Plamienie prób wykonano metodą druku stemplowego: 25% wodny roztwór soku z czarnej porzeczki. Próbki naświetlano żarówką rtęciową o widmie zbliżonym do widma światła słonecznego SOLAR GLO PT2193 (moc 160 W), firmy Exo Terra.

Z prób 1–4 jedynie próba nr 2 – zaplamiony ręcznik z tkaniny frotte wykonanej opracowanym sposobem wykazywał po 6-godzinnym naświetlaniu zmianę barwy plamy – z ciemniejszej na jaśniejszą, co odpowiadało zmianie barwy o 1 w skali szarości (z 2 na 3). Pozostałe ręczniki: próby 1, 3 i 4, nie wykazały zauważalnej zmiany barwy obszarów zaplamionych. Wynik badania potwierdził własności samoczyszczące opracowanej tkaniny frotte w wyniku zjawiska fotokatalizy.

PRZYKŁAD WYKONANIA 3 – tkanina frotte apretowana jednoetapowo i dwuetapowo

Z przędzy bawełnianej wykonano tkaninę frotte, którą po utkaniu wybielono, zabarwiono na kolor ecru 5723, odwirowano i wysuszono. Następnie – do pierwszego apretowania, przygotowano wodną kompozycję apreterską o składzie:

- dyspersja fotokatalityczna TiO₂ CCR 200N (nTiO₂(rutyl)/N): 2,5 g/dm³ wody,
- dyspersja ZnO nZ-BOCH 202 (nZnO): 2,5 g/dm³ wody,
- dyspergator Setelan DFT (Setas Kimya Sanayi A.S., Turcja): 2 g/dm³ wody, oraz do drugiego etapu apretowania, wodną kompozycję o składzie:
 - Persoftal Hydrosoft: 40 g/dm³ wody,
 - Newalol PFN: 0,6 g/dm³ wody.

Tkaninę napawano metodą:

- a) jednoetapową: stosując jedynie kompozycję apreterską o powyższym składzie, oraz
- b) dwuetapową: w pierwszym etapie zastosowano kompozycję apreterską o powyższym składzie, a w etapie drugim zastosowano kompozycję zawierającą Persoftal Hydrosoft i Newalol PFN, o składzie jak powyżej.

W metodzie jednoetapowej i dwuetapowej, napawanie prowadzono za pomocą napawarki szerokościowej, przy czym po każdym etapie napawania tkaninę odżęto z zachowaniem modułu odżęcia wynoszącego 85–90% i suszono przez trzy minuty w temperaturze 150°C, w suszarce ramowej. W trakcie napawania kąpielą apreterską utrzymywano pH kompozycji apreterskiej w zakresie 5,5–5,7, i temperaturze: 20–25°C.

Z tak przygotowanej tkaniny frotte (metoda apretowania wg a) i wg b)) konfekcjonowano ręczniki i ściereczki, które poddano następującym testom.

Ocena własności samoczyszczących przed i po 15 cyklach prania/suszenia:

Ręczniki i ściereczki według Przykładu wykonania 3 (a i b) podzielono na dwie części, z których pierwszą część zaplamiono a następnie naświetlano, a drugą część w pierwszej kolejności poddano cyklowi prania/suszenia, a następnie postępowano jednakowo jak z częścią pierwszą: zaplamiono a następnie naświetlano.

Wszystkie próbki zaplamiono sokiem z czarnej porzeczki zawierającym 25% soku z czarnych porzeczek: Hortex (Warszawa, Polska). Nektar po otwarciu przechowywano w warunkach chłodniczych w temperaturze ok. 5°C i zużyto w przeciągu 3 dni. Plamienie sokiem prowadzono metodą druku stemplowego. Nadmiar soku odsączano za pomocą bibuły filtracyjnej.

Drugą część próbek prano z zastosowaniem komercyjnego proszku do prania wyrobów kolorowych. Proces prania wykonano w temperaturze 60°C i w czasie 30 minut w pralce domowej. Po praniu próbki suszono w stanie rozwieszonym w temperaturze otoczenia. Wykonano 15 powyższych cykli prania i suszenia.

Właściwości samoczyszczące wykończonych tkanin oceniono po naświetlaniu żarówką rtęciową o widmie zbliżonym do widma światła słonecznego SOLAR GLO PT2193 (moc 160 W), firmy Exo Terra. Odległość źródła światła od zaplamionych próbek dobrano w taki sposób, aby próbki naświetlać promieniowaniem UVA/UVB o natężeniu około: 1400 μW/cm². Natężenie promieniowania UVA/UVB kontrolowano za pomocą miernika promieniowania UV-AB ST513 SENTRY. Próbki naświetlano

w czasie 6 godzin, zwilżając je wodą destylowaną ze spryskiwacza przed naświetlaniem oraz po każdej godzinie naświetlania.

Wyniki badania potwierdziły dobre własności samoczyszczące zarówno tkaniny frotte wykończonej według metody jednoetapowej (a) oraz według metody dwuetapowej (b). W przypadku wszystkich próbek zmianę barwy oceniono w pięciostopniowej skali (1–5), w której 1 – oznacza bardzo dobre właściwości samoczyszczące, a 5 – brak właściwości samoczyszczących.

W przypadku próbek niepoddanych procesowi prania/suszenia zmianę barwy po naświetleniu oceniono odpowiednio na 1–2 dla tkaniny wykończonej wg metody a, oraz 2 dla tkaniny wykończonej wg metody b, co oznacza bardzo dobre własności samoczyszczące tkaniny frotte w obydwu przypadkach (a i b).

W przypadku próbek pranych/suszonych w 15 cyklach, dla tkaniny wykończonej wg metody: a, zaobserwowaną zmianę barwy po naświetlaniu oceniono na 1–2, natomiast w przypadku próbek tkaniny wykończonej wg metody: b, zaobserwowaną zmianę barwy po naświetlaniu oceniono na 3, co potwierdziło widoczne własności samoczyszczące wszystkich próbek po 15 cyklach prania.

Ocena własności higienizujących po 15 cyklach prania:

Próbki wg Przykładu wykonania 3 a i b, po 15 cyklach prania/suszenia – jak opisano powyżej, poddano następnie ocenie zapachu powietrza, po 7-dniowej inkubacji w ekzykatorach zawilgoconej tkaniny w świetle dziennym – na parapecie okiennym, wyniki porównawcze przeprowadzono dla próbek tkaniny frotte niemodyfikowanych – bez wykończenia higienizującego. Wyniki badań wykazały intensywny zapach stęchlizny w przypadku próbki niemodyfikowanej tkaniny frotte, co może świadczyć o intensywnym rozwoju grzybów i bakterii na niewykończonej tkaninie frotte. Natomiast w przypadku próbek wg Przykładu wykonania 3, odnotowano odpowiednio: lekki zapach stęchlizny próbki wykończonej metodą jednoetapową wg a), oraz zapach proszku do prania w przypadku próbki wykończonej metodą dwuetapową wg b).

A zatem badania potwierdziły własności dezodoryzujące tkaniny frotte po wielokrotnym praniu/suszeniu, przy czym zastosowanie metody dwuetapowego apretowania zapewnia większą trwałość własności dezodoryzujących tkaniny frotte na konserwację.

PRZYKŁAD WYKONANIA 4 – tkanina frotte napawana kąpielą apreterską z dodatkiem środka wiążącego nanocząstki

Z przędzy bawełnianej wykonano tkaninę frotte, którą po utkaniu wybielono, zabarwiono na kolor ecru 5723, odwirowano i wysuszono. Następnie przygotowano dwie wodne kompozycje apreterskie o składzie:

Kompozycja apreterska I:

- dyspersja fotokatalityczna TiO_2 CCR 200N($n\text{TiO}_2(\text{rytyl})/\text{N}$): 2,5 g/dm³ wody,
- dyspersja ZnO nZ-BOCH 202: 2,5 g/dm³ wody,
- Dyspergator KW: 2 g/dm³ wody,
- Persoftal Hydrosoft: 40 g/dm³ wody,
- Newalol PFN: 0,6 g/dm³ wody,
- SilpureFBR-5 składnik B: 23 g/dm³ wody – jako środek wiążący nanocząstki na bazie anionowych polimerów kwasu akrylowego.

Kompozycja apreterska II:

- dyspersja fotokatalityczna TiO_2 CCR 200N: 2,5 g/dm³ wody,
- dyspersja ZnO nZ-BOCH 202: 2,5 g/dm³ wody,
- Dyspergator KW: 2 g/dm³ wody,
- Persoftal Hydrosoft : 40 g/dm³ wody,
- Newalol PFN: 0,6 g/dm³ wody,
- SilpureFBR-5 składnik B: 46 g/dm³ wody – jako środek wiążący nanocząstki na bazie anionowych polimerów kwasu akrylowego.

Wytworzoną tkaninę frotte podzielono na dwie części, jedną część apretowano z zastosowaniem kompozycji apreterskiej I, a drugą część apretowano z zastosowaniem kompozycji apreterskiej II. Obydwie niezależne operacje apretowania prowadzono w takich samych warunkach technologicznych, w procesie jednoetapowym, za pomocą napawarki szerokościowej, utrzymując temperaturę każdej z kąpeli w zakresie 20–25°C i pH w zakresie 5,5–5,7. Po napawaniu, tkaniny niezależnie odżęto i suszono w suszarce ramowej przez trzy minuty w temperaturze 150°C.

Ocena własności samoczyszczących:

Własności samoczyszczące oceniono, naświetlając zaplamione (nektarem z czarnej porzeczki) próbki według procedury jednakowej jak opisana w Przykładzie wykonania 3, przy czym próbki naświetlano odpowiednio przez 4 i 6 godzin. Naświetlano próbki niepoddane praniu jak również próbki po cyklach prania/suszenia w liczbie tych cykli: 5–30, z zastosowaniem komercyjnego proszku do prania wyrobów kolorowych. Proces prania wykonano w temperaturze 60°C i w czasie 30 minut w pralce domowej. Po praniu próbki suszono w stanie rozwieszonym w temperaturze otoczenia. Zauważono, że próbki przygotowane wg Przykłady wykonania charakteryzowały się mniejszą zwilżalnością w porównaniu do niemodyfikowanej tkaniny frotte.

Ocena własności samoczyszczących została wykonana w pięciostopniowej skali (1–5), gdzie 1 – bardzo dobre własności samoczyszczące, a 5 – brak własności samoczyszczących. Próbki nieprane charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami samoczyszczącymi – stopień usunięcia plam oceniono na 1 do 1–2, przy czym wydłużenie czasu naświetlania próbek z 4 do 6 godzin nie wpływało na zwiększenie stopnia usunięcia plam.

Natomiast próbki wyprane charakteryzowały się odpowiednio:

- po 15 cyklach prania: stopień usunięcia plam dla próbki apretowanej kompozycją apreterską I, po 6 godzinach naświetlania wynosił 1–2 – co świadczy o dobrych właściwościach samoczyszczących, a dla próbki apretowanej kompozycją apreterską II zaobserwowano bardzo dobre własności samoczyszczące: 1 (co odpowiadało stopniu usunięcia plam według szarej skali na 1–2);
- po 20 i 30 cyklach prania zaobserwowano nieznaczne pogorszenie własności samoczyszczących dla próbki apretowanej kompozycją apreterską I, o 2 do 1,5 stopnia według szarej skali; natomiast dla próbki apretowanej kompozycją apreterską II po 20 oraz po 30 cyklach prania nie zaobserwowano znaczącego pogorszenia własności samoczyszczących – stopień usunięcia plam oceniono na 2 według szarej skali.

Uzyskano polepszenie właściwości samoczyszczących o 1,5 stopnia w porównaniu do tkaniny nie apretowanej, w pięciostopniowej skali, co oznacza poprawę o 30%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tkaniny frotte na bazie włókien celulozowych, o własnościach higienizujących, w którym to sposobie snuje się i klei się klejonką przędze osnowy podstawowej i przędze osnowy pętłkowej, a następnie tka się przędze osnowy z przędzami wątku z wytworzeniem tkaniny frotte, którą pierze się i czyści albo bieli się i barwi, a następnie wiruje się i suszy się tkaninę frotte, **znamienny tym**, że wysuszoną tkaninę frotte poddaje się procesowi wykańczania obejmującego następujące po sobie operacje: apretowania (134, 234) i suszenia (135, 235), przy czym:
 - apretowanie (134, 234) prowadzi się, napawając tkaninę frotte wodną kąpielą apreterską o temperaturze w zakresie 20–25°C i pH w zakresie 5,5–8 po czym po apretowaniu odżyma się tkaninę frotte z kąpeli apreterskiej, przy czym do napawania stosuje się wodną kompozycję apreterską zawierającą w składzie:
 - co najmniej jeden rodzaj nanocząstek dwutlenku tytanu ($n\text{TiO}_2$) o średniej średnicy cząstek w zakresie od 10 do 100 nm, wybranych z grupy składającej się z:
 - $n\text{TiO}_2$ w formie krystalicznej rutyli, domieszkowanego azotem ($n\text{TiO}_2(\text{rutyli})/\text{N}$) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 60 m^2/g , oraz
 - $n\text{TiO}_2$ w formie krystalicznej anatazu ($n\text{TiO}_2(\text{anataz})$) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 250 m^2/g ,
 - zawartych w kompozycji apreterskiej w całkowitej ilości $n\text{TiO}_2$ wynoszącej od 2,5 do 5 g/dm^3 wody,
 - nanocząstki tlenku cynku ($n\text{ZnO}$) o średniej średnicy tych nanocząstek w zakresie od 10 nm do 100 nm, zawarte w kompozycji apreterskiej w ilości od 2,5 do 5 g/dm^3 wody, i
 - ewentualnie środki uszlachetniające,
 - a suszenie (135, 235) po apretowaniu (134, 234) prowadzi się w temperaturze od 130 do 150°C, przez czas niezbędny na wysuszenie tkaniny frotte do wilgotności w zakresie od 5 do 14%.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że przed snuciem (112, 122) i klejeniem (113, 123) przędze osnowowe bieli się i barwi (111), a w wyniku tkania (130) wytwarza się tkaninę frotte kolorowo-tkaną, którą po tkaniu pierze się i oczyszcza (131).
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że tka się (230) przędze surowe, a po tkaniu (230) bieli się (231) i ewentualnie barwi się (231a) tkaninę frotte.
4. Sposób według dowolnego z powyższych zastrzeżeń **znamienny tym**, że apretowanie (134, 234) powtarza się dwu- lub trzykrotnie, z suszeniem (135, 235) tkaniny frotte po każdym apretowaniu (134, 234).
5. Sposób według dowolnego z powyższych zastrzeżeń **znamienny tym**, że apretowanie (134, 234) prowadzi się w układzie pojedynczym lub w układzie zdwojonym, z odżęciem tkaniny frotte na wałach odżywiających z siłą docisku w zakresie 2–3 atmosfery.
6. Sposób według dowolnego z powyższych zastrzeżeń **znamienny tym**, że apretowaną (134, 234) i wysuszoną (135, 235) tkaninę frotte poddaje się egalizowaniu (136, 236) i konfekcjonowaniu (137, 237).
7. Sposób według dowolnego z powyższych zastrzeżeń **znamienny tym**, że stosowana do napawania kąpiel apreterską zawiera ponadto w składzie środek wiążący na bazie polimeru sieciującego w podwyższonej temperaturze na bazie żywicy akrylowej lub anionowego polimeru akrylowego, w ilości od 23 do 46 g/dm³ wody.
8. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że przed apretowaniem (134, 234) kąpielą apreterską tkaninę frotte napawa się wodnym roztworem środka zmiękczającego.
9. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że po apretowaniu (134, 234) kąpielą apreterską tkaninę frotte suszy się (135, 235), a następnie napawa się tkaninę frotte wodnym roztworem środków uszlachetniających.
10. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że przed apretowaniem (134, 234) kąpielą apreterską tkaninę frotte napawa się wodnym roztworem środków uszlachetniających.
11. Sposób według dowolnego z powyższych zastrzeżeń, **znamienny tym**, że jako środki uszlachetniające stosuje się:
 - co najmniej jeden środek dyspergujący na bazie węglowodorów aromatycznych lub alkoholi etoksyloowanych i/lub
 - co najmniej jeden środek zmiękczający na bazie mieszaniny: czwartorzędowych amidów tłuszczowych i etoksyloowanych alkoholi tłuszczowych, lub na bazie polisiloksanów i/lub
 - co najmniej jeden środek zwilżający na bazie mieszaniny: etoksyloowanych kwasów tłuszczowych i oksypropylenowanych kwasów tłuszczowych.
12. Tkanina frotte na bazie włókien celulozowych, o własnościach higienizujących, zawierająca usnute i klejone: przędze osnowy podstawowej i przędze osnowy pętłkowej, oraz przędze wątku, łącznie utkane w tkaninę frotte wypraną i oczyszczoną albo wybieloną i ewentualnie zabarwioną po tkaniu, a następnie odwirowaną i wysuszoną, która jest **znamienna tym**, że zawiera nanocząstki półprzewodnikowe wprowadzone do wysuszonej tkaniny frotte w postaci kompozycji apreterskiej zawierającej w składzie:
 - co najmniej jeden rodzaj nanocząstek dwutlenku tytanu (nTiO₂) o średniej średnicy cząstek w zakresie od 10 do 100 nm, wybranych z grupy składającej się z:
 - nTiO₂ w formie krystalicznej rutyli, domieszkowanego azotem (nTiO₂(rutyli)/N) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 60 m²/g, oraz
 - nTiO₂ w formie krystalicznej anatazu (nTiO₂(anataz)) o powierzchni właściwej nie mniejszej niż 250 m²/g, zawartych w kompozycji apreterskiej w całkowitej ilości nTiO₂ wynoszącej od 2,5 do 5 g/dm³ wody,
 - nanocząstki tlenku cynku (nZnO) o średniej średnicy tych nanocząstek w zakresie od 10 nm do 100 nm, zawarte w kompozycji apreterskiej w ilości od 2,5 do 5 g/dm³ wody, i
 - ewentualnie środki uszlachetniające,poprzez napawanie tkaniny frotte tą kompozycją apreterską o temperaturze w zakresie 20–25°C, pH w zakresie 5,5–8, z jej odżęciem, przy czym nanocząstki półprzewodnikowe po apretowaniu i odżęciu, są utrwalone w tkaninie frotte poprzez jej wysuszenie w temperaturze w zakresie 130–150°C.
13. Tkanina frotte według zastrz. 12 **znamienna tym**, że zawiera przędze z włókien bawełnianych.

14. Tkanina frotte według zastrz. 13 **znamienna tym**, że zawiera co najmniej 10% wag. przędz z włókien bawełnianych w odniesieniu do całkowitej masy tkaniny frotte.
15. Ręcznik zawierający tkaninę frotte zgodną z dowolnym z zastrzeżeń od 12 do 14.

Rysunki

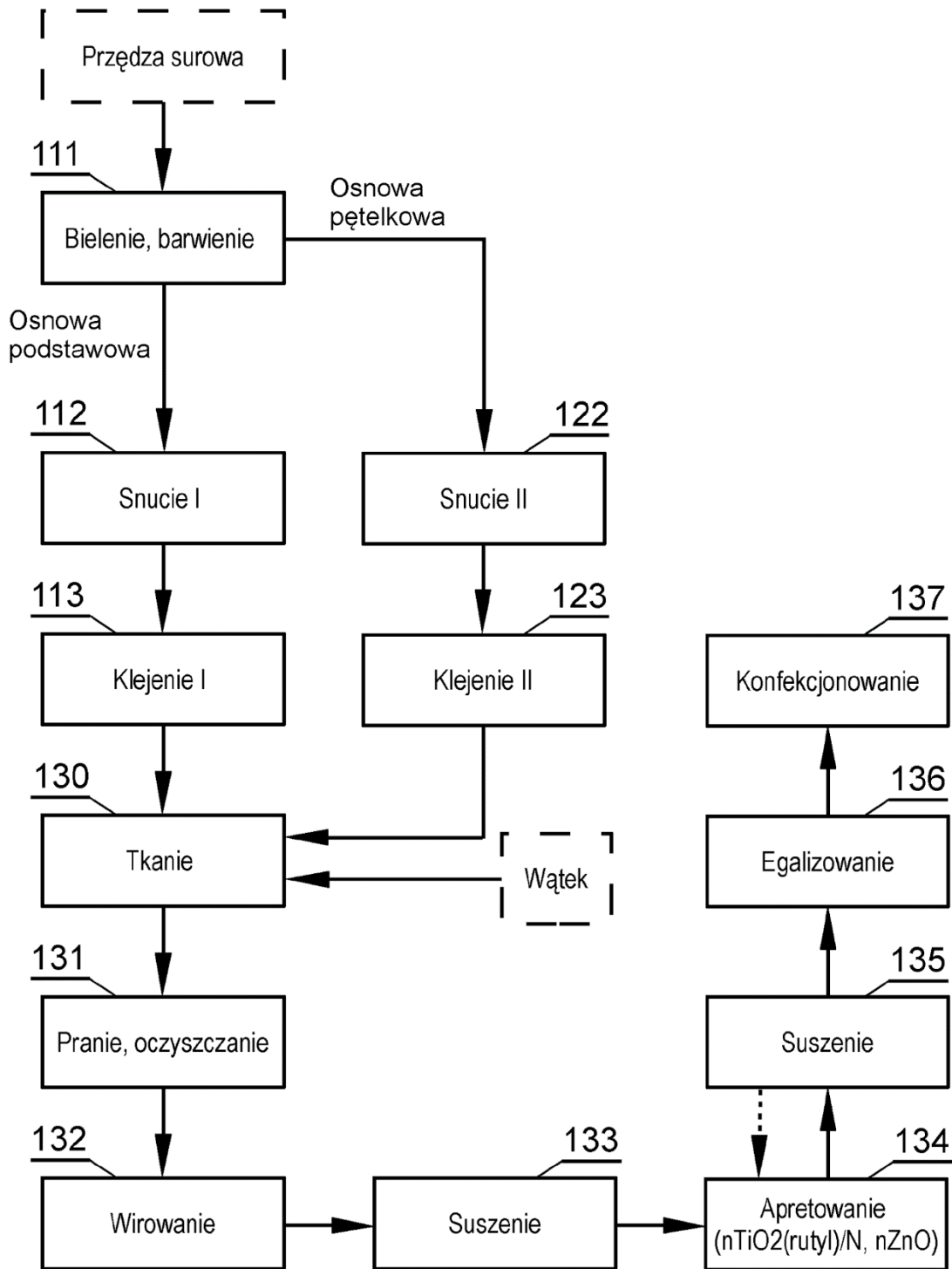


Fig. 1

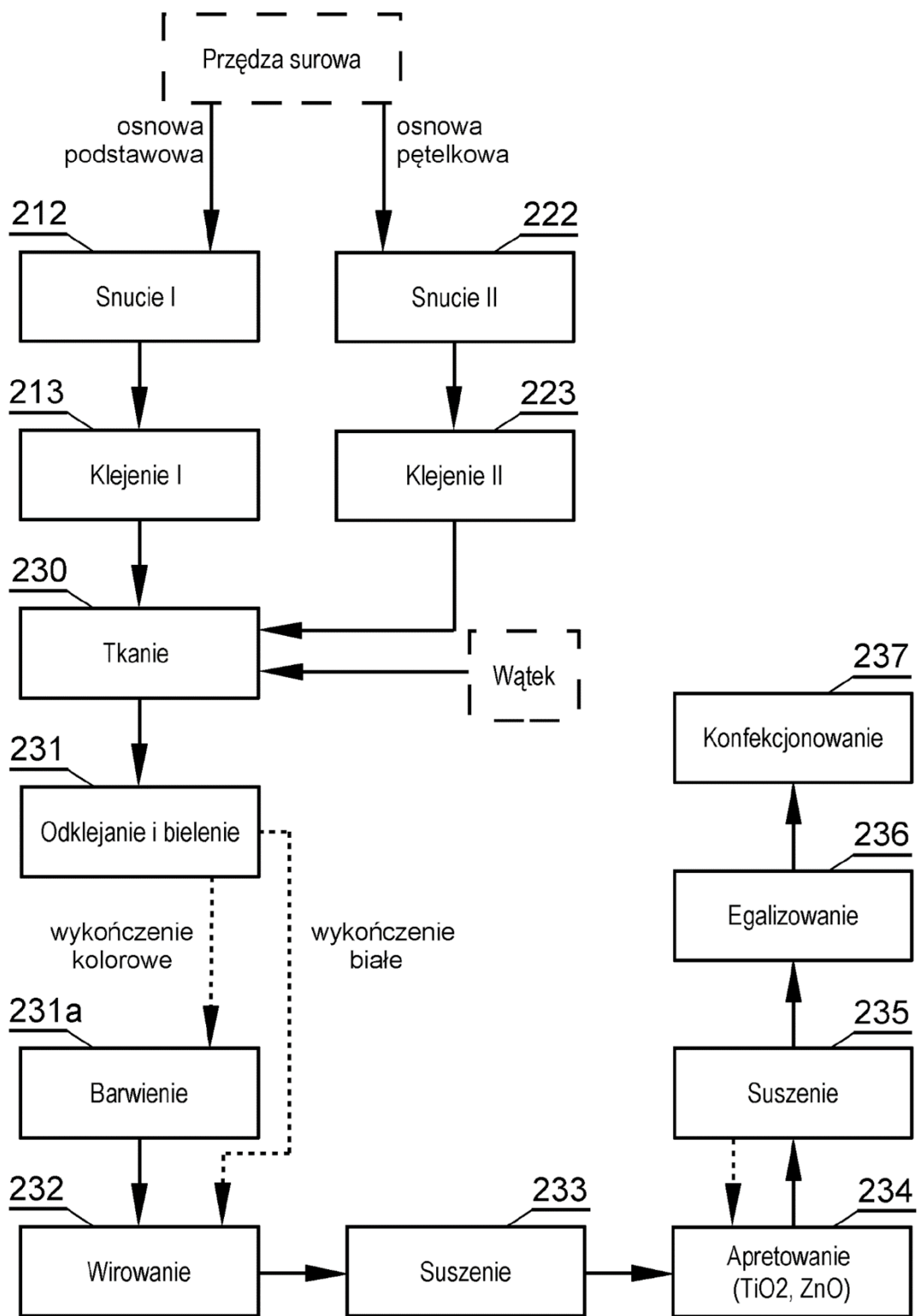


Fig. 2

Współczynnik przeżywalności N (%) 24h bakteria *E. coli*

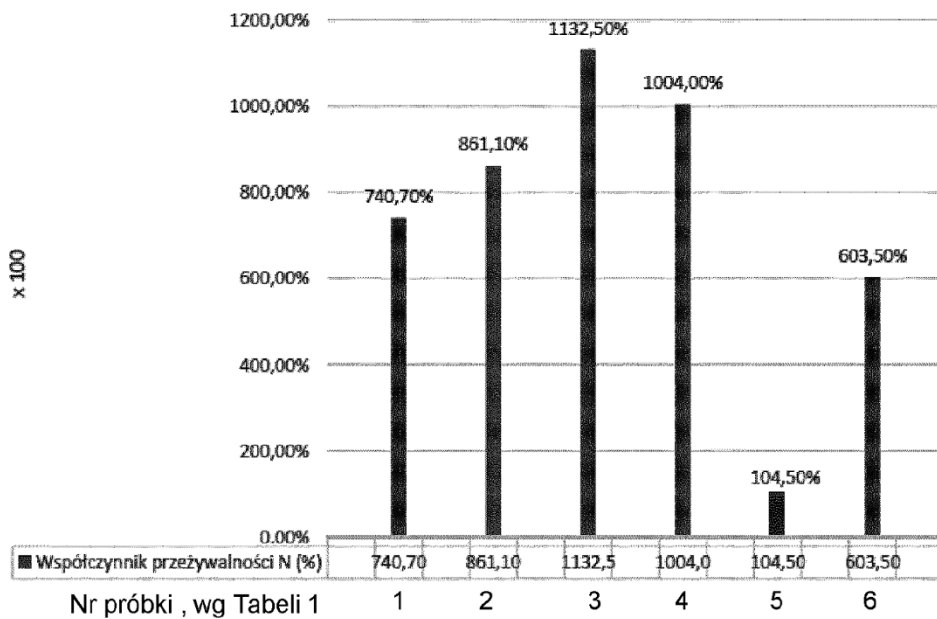


Fig. 3A

Współczynnik przeżywalności N (%) 7 dni, bakteria *E. coli*

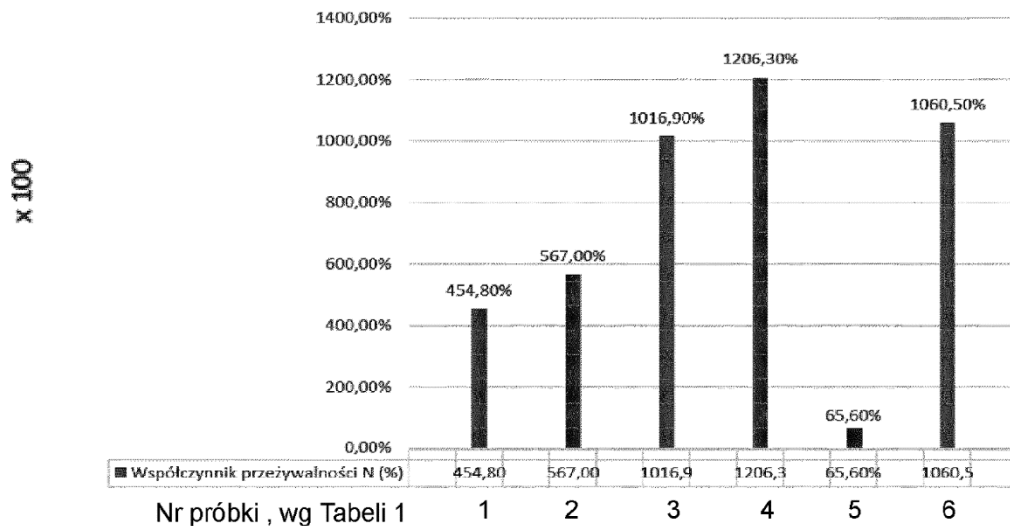


Fig. 3B

Współczynnik przeżywalności N (%) 24h wobec bakterii *S. subtilis*

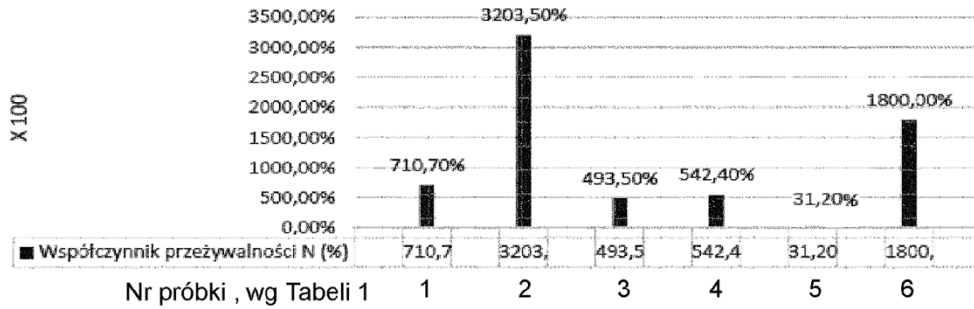


Fig. 3C

aktywność wobec bakterii *S. subtilis* 24h

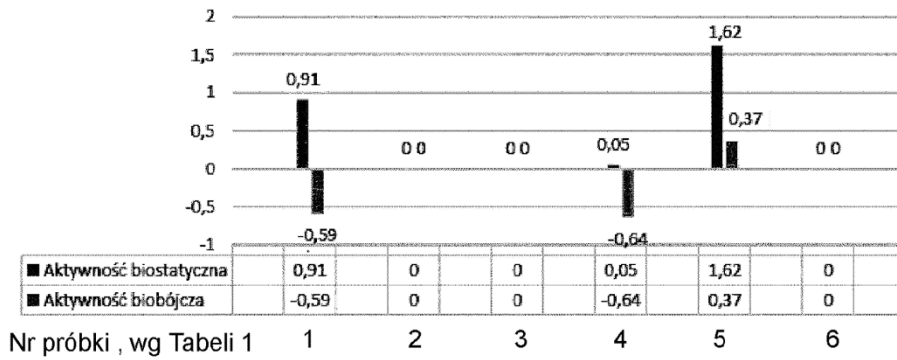


Fig. 3D

Współczynnik przeżywalności N (%) 24h bakterii *S. aureus*

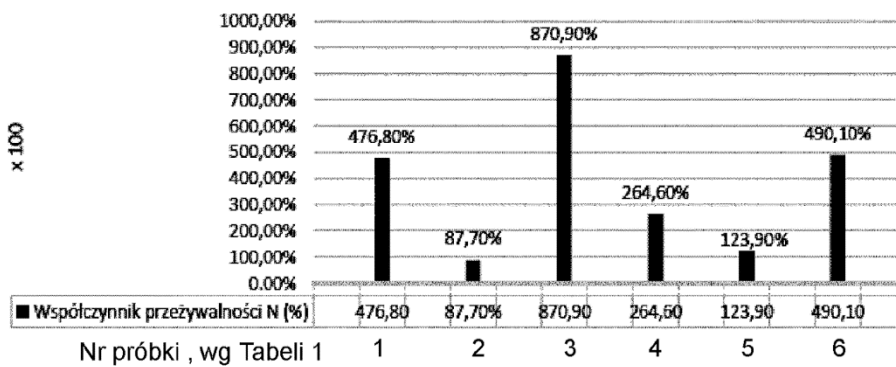


Fig. 3E

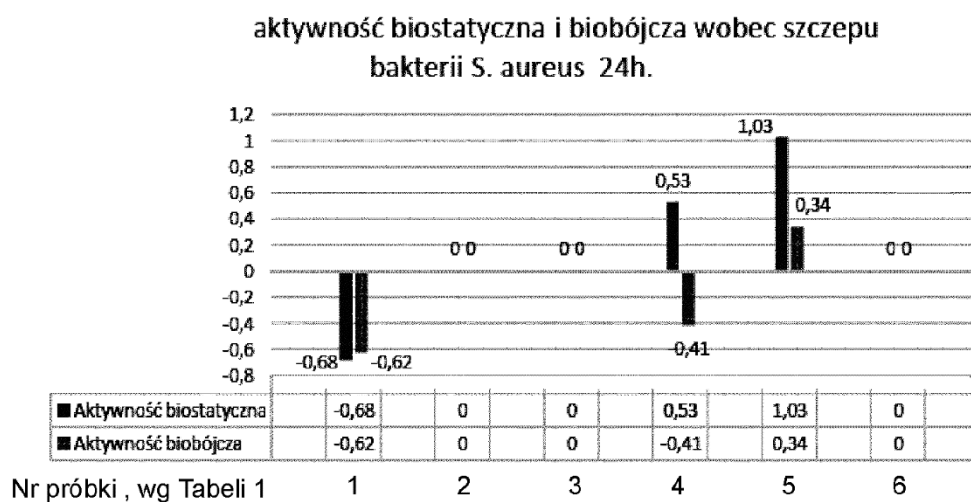


Fig. 3F

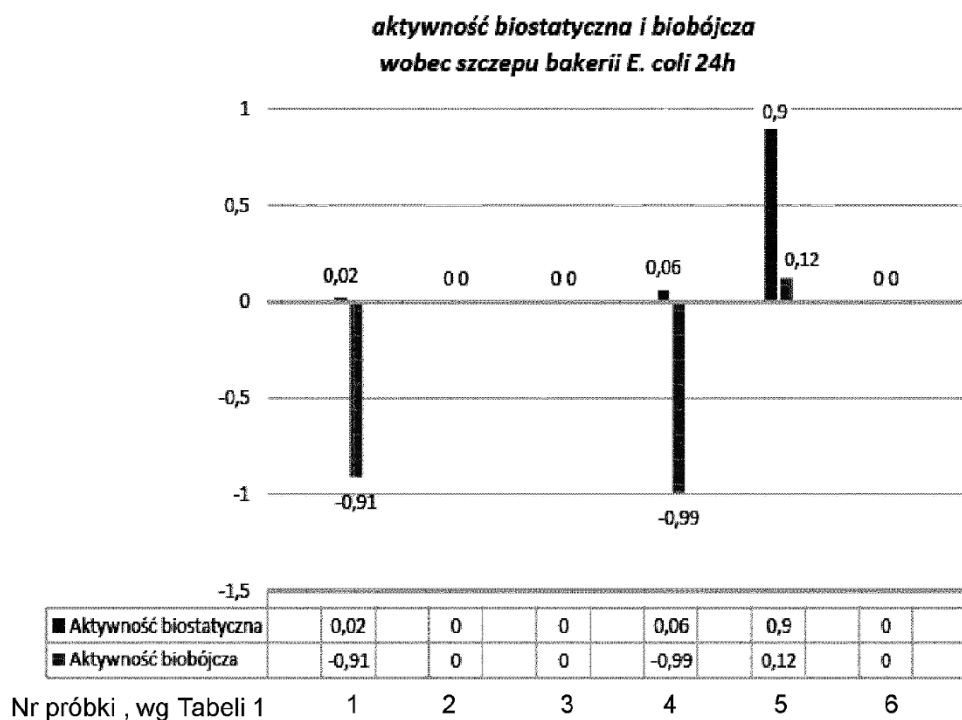


Fig. 3G

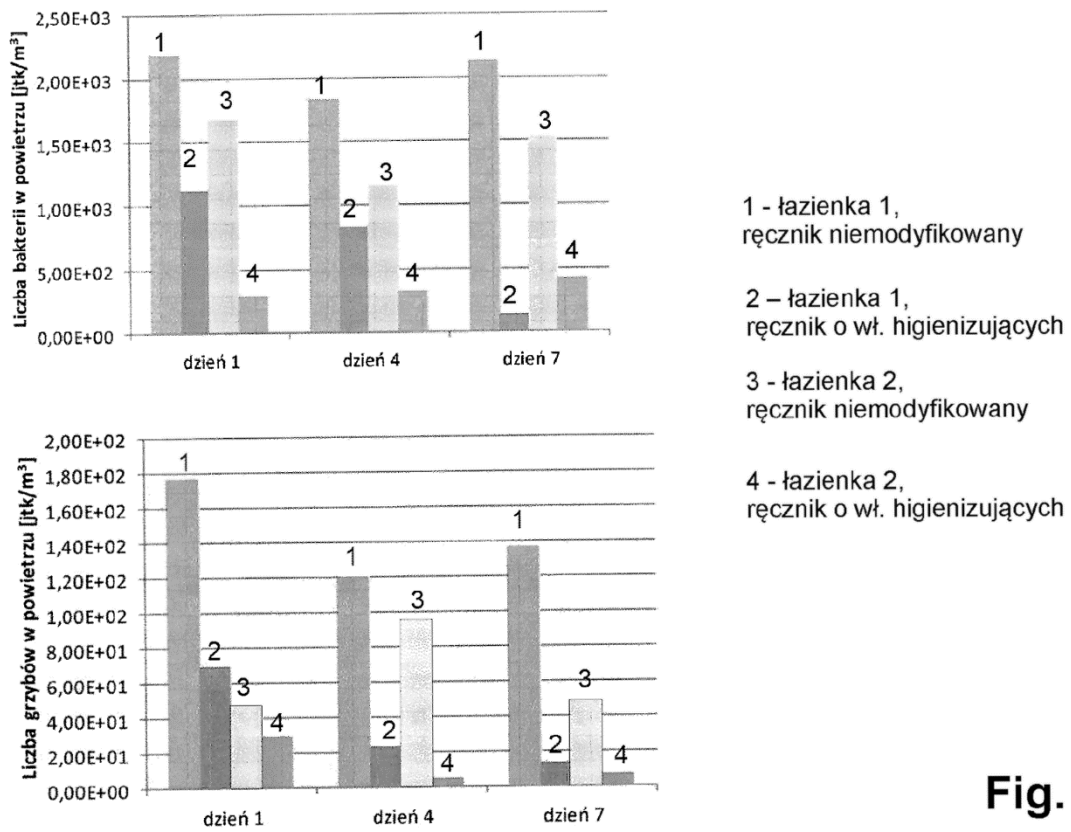


Fig. 4A

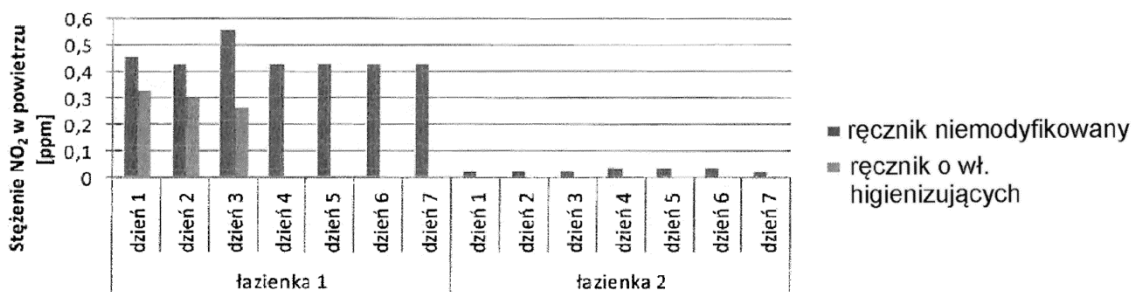


Fig. 4B

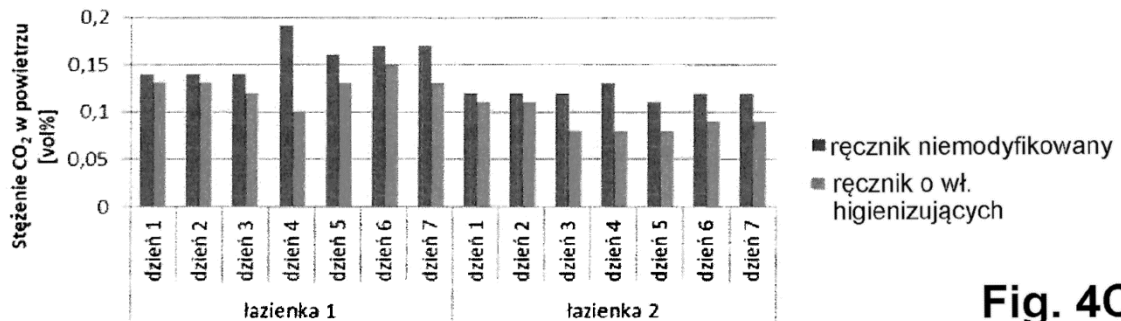


Fig. 4C

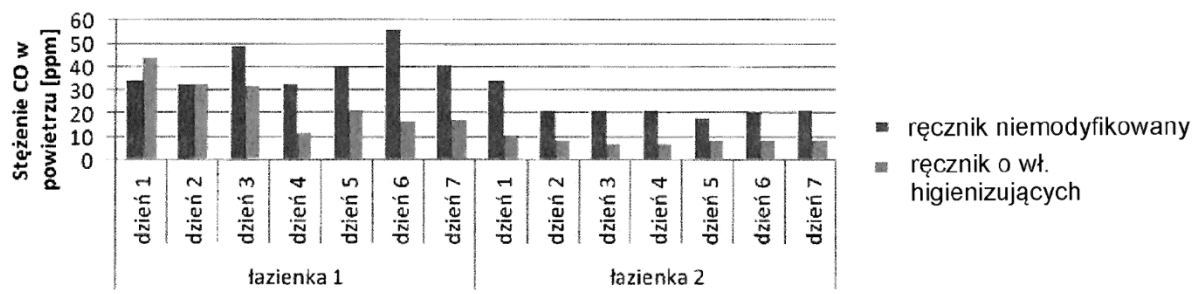


Fig. 4D

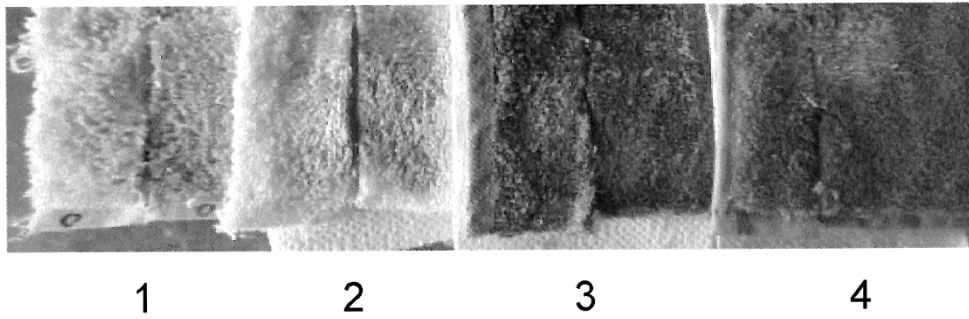


Fig. 5