

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **226123**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406396**

(22) Data zgłoszenia: **05.12.2013**

(51) Int.Cl.
D06M 11/00 (2006.01)
D06M 11/45 (2006.01)
D06M 11/46 (2006.01)
D06M 11/77 (2006.01)
D06M 11/83 (2006.01)

(54) **Sposób produkcji wielofunkcyjnych wyrobów włókienniczych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
08.06.2015 BUP 12/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.06.2017 WUP 06/17

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
STEFAN BRZEZIŃSKI, Łódź, PL
DOROTA KOWALCZYK, Łódź, PL
GRAŻYNA MALINOWSKA, Łódź, PL
MAREK JASIORSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
BEATA BORAK, Szczytna, PL

(74) Pełnomocnik:
rzec. pat. Jan Szuta

PL 226123 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób produkcji wielofunkcyjnych wyrobów włókienniczych, charakteryzujących się – poza właściwościami wynikającymi z rodzaju i masy włókien oraz struktury przędz i samych wyrobów: tkanin, dzianin lub włóknin – różnymi użytkowymi właściwościami dodanymi, jak zwiększoną odpornością na ścieranie, odpornością na powstawanie pillingu, zdolnością samooczyszczania fotokatalitycznego czy barierowością w stosunku do promieniowania UV.

Znany jest sposób uzyskiwania wyrobów, charakteryzujących się określonymi funkcjami dodatkowymi, nadawanymi w wyniku tzw. wykończeń wielofunkcyjnych, polegających na nanoszeniu na wyrób kąpieli wodnych, zawierających roztwory lub zawiesiny kilku produktów chemicznych – tzw. środków pomocniczych. Ilości jednocześnie wprowadzanych produktów są ograniczone chłonnością wykończanego wyrobu, a tak uzyskiwane cechy użytkowe wyrobów włókienniczych z reguły ustępują właściwościom otrzymywanym w przypadku wykończeń jednofunkcyjnych. Tego rodzaju wykończenia wielofunkcyjne charakteryzują się również ograniczoną trwałością użytkową a zwłaszcza odpornością na stosowane procesy konserwacji – pranie. Z polskiego opisu zgłoszenia wynalazku nr P.395765 znany jest sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej, polegający na jego wykończeniu powłokowym przez naniesienie na powierzchnię wyrobu włókienniczego metodą napawania zoli nieorganicznych lub nieorganiczno-organicznych, uzyskiwanych z prekursorów krzemowych lub glinowych, a następnie ich wysuszenie i sieciowanie termiczne. Uzyskuje się materiał włókienniczy z cienką powłoką kserożelową na powierzchni, charakteryzujący się dużą odpornością na ścieranie. Powłoki są przy tym silnie związane z powierzchnią włókien, są elastyczne i odporne na wykruszanie. Zole takie wytwarza się w ten sposób, że prekursor glinowy, np. izopropoksyglin, poddaje się hydrolizie w mieszaninie etanol : woda w stosunku molowym 1:1. Zol zakwasza się roztworem HCl do uzyskania pH 3–4 i dodaje wodny roztwór alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30–50 g/l. W celu uzyskania koloidalnego roztworu, hydrolizę prowadzi się przez ok. 3–5 godzin. Tak otrzymany zol Al_2O_3 miesza się z zolem SiO_2 modyfikowanym grupami glicydowymi, uzyskanym w wyniku hydrolizy prekursora krzemowego (3-glicydoksypropyltrimetoksylsilanu) w wodzie, w czasie ok. 1 godziny, aż do uzyskania przezroczystego roztworu koloidalnego. Następnie zole Al_2O_3 oraz SiO_2 modyf. łączy się ze sobą poprzez intensywne mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego, w temperaturze 20–25°C w czasie 30–50 minut. W wyniku uzyskuje się zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyf., który po ew. dodatkowym mieszanii jest наносzony na tekstylia metodą napawania, po czym prowadzi się suszenie i sieciowanie termiczne (utrwalanie).

Według wynalazku sposób produkcji wielofunkcyjnych wyrobów włókienniczych polega na tym, że wytwarza się zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. przez połączenie zolu SiO_2 modyf. z prekursora krzemowego modyfikowanego, zawierającego grupy glicydoksy i prekursora tytanowego TiO_2 oraz zolu Al_2O_3 z prekursora glinowego. Najpierw wytwarza się zol tytanowo-krzemowy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. a następnie łączy się go z zolem Al_2O_3 , po czym taki zol hybrydowy nanosi się na wyroby włókiennicze, suszy i sieciuje termicznie.

Dla wytworzenia zolu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. prekursor krzemowy poddaje się hydrolizie w wodzie aż do uzyskania przezroczystego koloidalnego roztworu, po czym do tak otrzymanego roztworu w trakcie mieszania dodaje się acetyloaceton i dalej miesza. Następnie dodaje się prekursor tytanowy, po czym całość ponownie poddaje się intensywnemu mieszanii.

Acetyloaceton dodaje się w ilości 5 ml do 120 ml zolu SiO_2 modyf., przy czym prekursor tytanowy wkrapla się do zolu SiO_2 modyf. stopniowo.

Zole Al_2O_3 i $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. miesza się ze sobą za pomocą mieszadła magnetycznego w temperaturze 20–25°C w czasie 40–80 minut.

Jako prekursor krzemowy stosuje się 3-glicydoksypropyltrimetoksylsilan, jako prekursor tytanowy stosuje się izoprosytytan (IV), a jako prekursor glinowy stosuje się izopropoksyglin.

Stopień naniesienia kąpieli zolowej na wyrób włókienniczy wynosi 75–110% w stosunku do suchej masy wyrobu włókienniczego, w zależności od jego charakterystyki.

Tworzenie cienkich powłok kserożelowych na powierzchni wyrobów włókienniczych prowadzi się dwustopniowo, najpierw poddając wyrób napojony zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. suszeniu w powietrzu w temperaturze 40–90°C w czasie 30–15 minut, a następnie sieciowaniu termicznemu w temperaturze 150–160°C w czasie 2–1 minut.

Sposobem według wynalazku nadaje się tak wykończanym wyrobom włókienniczym zwiększoną odporność na ścieranie i tworzenie się pillingu a jednocześnie właściwości samooczyszczania foto-

katalitycznego oraz barierowość w stosunku do promieniowania UV. Badania tkaniny z naniesionym zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. wykazały jej bardzo dobrą odporność na ścieranie przy jednoczesnym całkowitym wyeliminowaniu pillingu oraz dobrą zdolność do samooczyszczania fotokatalitycznego i barierowość w stosunku do promieniowania UV.

Przykładowo sposób produkcji wielofunkcyjnych wyrobów włókienniczych prowadzi się następująco: tkaninę z mieszanki włókien poliestrowych i bawełnianych (PET/CO 80/20) napawano zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf., sporządzonym sposobem według wynalazku. W tym celu najpierw w prekursor krzemowy modyfikowany, zawierający grupy glicydoksy poddaje się hydrolizie w czasie 1 godziny, aż do uzyskania przezroczystego, koloidalnego roztworu. Następnie do 120 ml tak otrzymanego roztworu dodaje się w trakcie mieszania 5 ml acetyloacetonu i poddaje dalszemu intensywnemu mieszaniu. W trakcie mieszania do roztworu stopniowo wkrapla się wymaganą ilość prekursora tytanowego. Wkraplanie do zolu SiO_2 modyf. prekursora tytanowego zapobiega szybkiemu i niekontrolowanemu tworzeniu TiO_2 , który w wyniku sedymentacji opada na dno i powoduje niejednorodność zolu. Po dodaniu prekursora tytanowego, całość poddaje się ponownie intensywnemu mieszaniu, uzyskując zol $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. Oddzielnie, znanym sposobem, wytwarza się zol Al_2O_3 , po czym oba zole Al_2O_3 i $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. łączy się ze sobą przez intensywne mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego w temp. 20–25°C w czasie 40–80 minut. W wyniku uzyskuje się zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf., który nanoszony jest na tekstylia metodą napawania. Przed napawaniem tekstyliów zol rozcieńcza się wodą w stosunku 1 : 20. Zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. nanosi się na wyrób włókienniczy metodą napawania przy wielkości naniesienia 75%, po czym przekształca w nanopowłokę kserożelową poprzez suszenie napojonego wyrobu w temperaturze 90°C w czasie 15 minut, a następnie sieciowanie termiczne – dogrzewanie – w temperaturze 160°C w czasie 1 minuty. Otrzymane według przedstawionego sposobu wyroby włókiennicze – tkaniny o masie powierzchniowej 240 g/m² z mieszanki włókien PET/CO 80/20, przeznaczone na pokrycia mebli ogrodowych, z naniesioną i trwale związaną z powierzchnią włókien powłoką kserożelową, poddano znormalizowanym badaniom właściwości użytkowych. Badanie odporności na ścieranie metodą Marindale’a przy zastosowaniu obciążenia głowic ścierających siłą 12 kPa wykazało odporność na ścieranie wynoszącą ponad 100 000 cykli oraz całkowitą odporność na tworzenie się pillingu. Badania zdolności samooczyszczania fotokatalitycznego wykonano metodą pomiaru kolorymetrycznej różnicy barwy próbki zabarwionej błękitem metylenowym po różnych czasach naświetlania lampą UV (302 nm, 8 Watt). Pomiary wykonano za pomocą spektrofotometru w układzie barw CIE Lab, z zastosowaniem światła D65 oraz kąta obserwacji 10°. Uzyskane wyniki mierzone różnicą barwy próbki przed i po naświetlaniu (ΔE) wykazały, że po 112 godzinach naświetlania lampą UV wartość ΔE wyniosła 6,97, podczas gdy dla tkaniny z naniesionym zolem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modyf. niezawierającego TiO_2 wartość ΔE wyniosła 2,76. Oznacza to wysoką zdolność samooczyszczania. Poddając próbkę badaniom barierowości w stosunku do promieniowania UV, uzyskane wyniki badania UPF tkanin z hybrydową powłoką kserożelową kilkakrotnie przewyższają znormalizowany poziom barierowości UPF>50, co jest wynikiem bardzo dobrym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób produkcji wielofunkcyjnych wyrobów włókienniczych, z użyciem zolu SiO_2 modyf. wytworzonego z prekursorów krzemowych modyfikowanych grupami glicydowymi oraz zolu Al_2O_3 wytworzonego z prekursorów glinowych, nanoszonych na materiał włókienniczy metodą napawania, po czym suszonych i sieciowanych termicznie, **znamienny tym**, że wytwarza się zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. przez połączenie zolu SiO_2 modyf. z prekursora krzemowego modyfikowanego, zawierającego grupy glicydoksy i prekursora tytanowego TiO_2 oraz zolu Al_2O_3 z prekursora glinowego, przy czym najpierw wytwarza się zol tytanowo-krzemowy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf., a następnie łączy się go z zolem Al_2O_3 , po czym taki zol hybrydowy nanosi się na wyroby włókiennicze, suszy i sieciuje termicznie.

2. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla wytworzenia zolu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. prekursor krzemowy poddaje się hydrolizie w wodzie aż do uzyskania przezroczystego koloidalnego roztworu, po czym do tak otrzymanego roztworu dodaje się acetyloaceton i poddaje mieszaniu, a następnie w trakcie mieszania dodaje się prekursor tytanowy, po czym całość poddaje się ponownie intensywnemu mieszaniu.

3. Sposób produkcji według zastrz. 2, **znamienny tym**, że acetyloaceton dodaje się w ilości 5 ml do 120 ml zolu SiO_2 modyf., przy czym prekursor tytanowy wkrapla się do zolu SiO_2 modyf. stopniowo.

4. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zole Al_2O_3 i $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf. miesza się ze sobą za pomocą mieszadła magnetycznego w temperaturze 20–25°C w czasie 40–80 minut.

5. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako prekursor krzemowy stosuje się 3-glicydoksypropyltrimetoksylan, jako prekursor tytanowy stosuje się izoprosytytan (IV) a jako prekursor glinowy stosuje się izopropoksyglin.

6. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stopień naniesienia kąpeli zolowej na wyrób włókienniczy wynosi 75–110% w stosunku do suchej masy wyrobu włókienniczego, w zależności od jego charakterystyki.

7. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tworzenie cienkich powłok kserożelowych na powierzchni wyrobów włókienniczych prowadzi się dwustopniowo, najpierw poddając wyrób napojony zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modyf.. Suszeniu w powietrzu w temperaturze 40–90°C w czasie 30–15 minut, a następnie sieciowaniu termicznemu w temperaturze 150–160°C w czasie 2–1 minut.