

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **226137**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407857**

(22) Data zgłoszenia: **10.04.2014**

(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 materiałów włókienniczych o właściwościach bioaktywnych
i zwiększonej trwałości użytkowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.10.2015 BUP 21/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.06.2017 WUP 06/17

(73) Uprawniony z patentu:

INSTYTUT WŁÓKIENICTWA, Łódź, PL

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

STEFAN BRZEZIŃSKI, Łódź, PL

DOROTA KOWALCZYK, Łódź, PL

MAREK JASIORSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL

BEATA BORAK, Szczytna, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jan Szuta

PL 226137 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób produkcji materiałów włókienniczych o właściwościach bioaktywnych i zwiększonej trwałości użytkowej.

Znany jest sposób uzyskiwania wyrobów włókienniczych, charakteryzujących się określonymi funkcjami dodatkowymi, nadawanymi w wyniku tzw. wykończeń wielofunkcyjnych, polegających na nanoszeniu na wyrób kąpiel 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 ciekłą 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–glicydoksypropylotrimetoksylsilanu) w wodzie, w czasie ok. 1 godziny, aż do uzyskania przezroczystego roztworu koloidalnego. Następnie zole Al_2O_3 oraz $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}$, który po ew. dodatkowym mieszanii jest наносzony na tekstylia metodą napawania, po czym prowadzi się suszenie i sieciowanie termiczne (utrwalanie).

Znany jest sposób uzyskiwania wyrobów włókienniczych, charakteryzujących się właściwościami bioaktywnymi, nadawanymi w wyniku wykończeń powierzchniowych poprzez napawanie tekstyliów kąpielami wodnymi zawierającymi określone substancje o działaniu bakterio- i grzybobójczym (biocydy), np. triclosan, czwartorzędowe sole amoniowe, sulfopropylobetaina i inne. Jednak tak modyfikowane materiały często wywołują u użytkowników alergie spowodowane kontaktem skóry z biocydem. Ponadto, wykończenia takie charakteryzują się niedostateczną trwałością w trakcie użytkowania i konserwacji (prania) tekstyliów, co powoduje postępujące zanikanie ich aktywności biologicznej. Alternatywnym rozwiązaniem jest zamykanie tego rodzaju substancji bioaktywnych w mikrokapsułach, które są – podobnie jak środki pomocnicze – dyspergowane w kąpielach wodnych, a następnie wprowadzane, najczęściej metodą napawania, na wyroby włókiennicze. W trakcie użytkowania wyrobów zawarte w mikrokapsułkach środki bioaktywne są z nich stopniowo uwalniane, co istotnie ogranicza ich stężenie, a więc i możliwość negatywnego oddziaływania na organizm użytkowników. Celem uzyskania przynajmniej ograniczonej trwałości użytkowej, mikrokapsuły takie muszą być związane z powierzchnią włókna poprzez odpowiednie środki polimerowe, które są wprowadzane, jako składnik kąpeli napawających. Sposób taki jest przedstawiony w zgłoszeniu P.380928.

Znane są również metody bioaktywnych wykończeń powłokowych, w których na powierzchnie tekstyliów nanoszone są cienkie powłoki polimerowe, najczęściej o grubości 60–150 μm , domieszkowane bioaktywnymi metalami, srebrem i/lub miedzią, głównie w formie nanocząstkowej. Srebro jest postrzegane, jako metal wykazujący działanie bakteriobójcze, natomiast miedź – jako metal o właściwościach antygrzybiczych.

Wszystkie tego rodzaju wykończenia, mimo ogromnego postępu zarówno w odniesieniu do właściwości środków wiążących, jak i technik tworzenia powłok, negatywnie wpływają na inne cechy tekstyliów, między innymi na ich chwyt oraz właściwości higieniczne, w tym przede wszystkim na przepuszczalność powietrza.

Według wynalazku sposób produkcji materiałów włókienniczych o właściwościach bioaktywnych i zwiększonej trwałości użytkowej polega na tym, że wytwarza się zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$, poprzez połączenie oddzielnie przygotowanych zoli Al_2O_3 z prekursora glinowego oraz

$\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$ z prekursora krzemowego, po czym taki zol hybrydowy nanosi się na wyroby włókiennicze, suszy i sieciuje termicznie.

W celu wytworzenia zolu $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$, addytywy bioaktywne w formie jonowej azotanu srebra AgNO_3 i uwodnionego azotanu miedzi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ rozpuszcza się w wodzie a otrzymany roztwór dodaje się do prekursora krzemowego i miesza do uzyskania jednorodnego zolu.

Jako prekursor glinowy stosuje się izopropoksyaluminium, a jako prekursor krzemowy stosuje się 3-glicydoksypropyltrimetoksylan.

Dla wytworzenia zolu $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}$ prowadzi się hydrolizę prekursora krzemowego, 3-glicynoksypropyltrimetoksylanu w wodzie, w czasie 1 godziny, aż do uzyskania przezroczystego roztworu koloidalnego. Dla wytworzenia zolu Al_2O_3 prowadzi się hydrolizę prekursora glinowego w wodnym roztworze alkoholu, najlepiej sporządzonego w stosunku molowym 1:1, przy czym hydrolizę prowadzi się w temperaturze wrzenia alkoholu. Korzystne jest, gdy w trakcie syntezy zol Al_2O_3 stabilizowany jest przez zakwaszenie roztworem HCl do pH 2–4, a następnie dodanie wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30–55 g/dm³. Syntezę zolu prowadzi się pod chłodnicą zwrotną przez 2–5 godzin, aż do chwili uzyskania roztworu koloidalnego.

Zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$ wytwarza się łącząc oddzielnie przygotowane zole Al_2O_3 oraz $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$. Prowadzi się to mieszając obydwie zole za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300–400 obr/min w czasie 1–3 godzin w temperaturze 20–25°C.

Stopień naniesienia kąpieli zolowej na wyrób włókienniczy wynosi 50–120% w stosunku do suchej masy wyrobu włókienniczego, w zależności od jego charakterystyki.

Termiczną obróbkę utrwalającą prowadzi się dwustopniowo, najpierw poddając wyrób napojony zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$ 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.

Materiały włókiennicze z powłokami według wynalazku charakteryzują się tym, że funkcjonalne powłoki kserożelowe mają grubość 100–300 nm, a więc są znacznie cieńsze w porównaniu do mikropowłok z polimerów organicznych (o grubości 60–150 μm), przezroczyste, elastyczne, a więc odporne na wykruszanie, oraz silnie i trwale związane z powierzchnią włókien. Powłoki te nadają wykończanym wyrobom włókienniczym bardzo dobre właściwości antybakteryjne i mykobójcze, a jednocześnie zwiększają trwałość użytkową wykończanych tekstyliów – odporność na ścieranie i tworzenie się pillingu.

Przykładowy sposób wykończenia cienkopowłokowego tkaniny bawełnianej, nadający jej właściwości bioaktywne w stosunku do bakterii (*Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*) i grzybów (*Candida albicans*, *Aspergillus niger* i *Trichophyton mentagrophytes*) oraz zwiększający jej trwałość użytkową – odporność na ścieranie jest następujący: tkaninę z włókien bawełnianych napawa się zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$. Najpierw sole metali bioaktywnych – Ag i Cu – rozpuszcza się w wodzie destylowanej w temperaturze 20–25°C uzyskując roztwór zawierający 5,2 g/l azotanu srebra i 21,1 g/l uwodnionego azotanu miedzi(II). Następnie otrzymany roztwór dodaje się do prekursora krzemowego (3-glicydoksypropyltrimetoksylanu) otrzymanego znanym sposobem i miesza mieszadłem magnetycznym w czasie 1–2 godzin do uzyskania jednorodnego zolu $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$. Oddzielnie, znanym sposobem, sporządza się zol Al_2O_3 . Następnie oba zole Al_2O_3 i $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$ łączy się ze sobą przez mieszanie mieszadłem magnetycznym. Mieszanie zoli prowadzi się w temperaturze 20–25°C w czasie 2–3 godzin i tak uzyskuje zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$. Warunkiem otrzymania stabilnego zolu hybrydowego jest zapewnienie pH 2–4 roztworu w trakcie syntezy zolu Al_2O_3 , oraz zachowanie odpowiedniej kolejności dodawania i mieszania poszczególnych reagentów. Tak otrzymany zol hybrydowy nanosi się na wyrób włókienniczy metodą napawania przy wielkości naniesienia kąpieli 80–100%, a następnie napojony wyrób suszy się w gorącym powietrzu w temperaturze 80°C w czasie 20 minut, po czym utrwała termicznie w temperaturze 160°C w czasie 1 minuty.

Otrzymany według przedstawionego sposobu materiał włókienniczy (tkanina bawełniana o masie powierzchniowej 145 g/m²) zawierający 200 ppm jonów srebra i 345 ppm jonów miedzi, poddano badaniom mikrobiologicznym zgodnie z normą AATCC 100. Uzyskano ponad 95% redukcję bakterii *Staphylococcus aureus* oraz analogiczną redukcję grzybów *Candida albicans*, *Aspergillus niger* i *Trichophyton mentagrophytes*, co świadczy o bardzo dobrych właściwościach bioaktywnych otrzymanego materiału włókienniczego.

Badania odporności na ścieranie tak wykończonych tkanin metodą Martindale'a, przy zastosowanym obciążeniu głowic ścierających siłą 12 kPa, wykazały odporność na poziomie 100 000 cykli,

podczas gdy dla takiej samej tkaniny bawełnianej, ale bez wytworzonej cienkiej powłoki glinowo-krzemionkowej modyfikowanej bioaktywnie, odporność na ścieranie wynosiła 20 000 cykli, a więc 5-krotnie mniej.

W innym przykładzie zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$ nanoszony jest na włókninę poliamidową metodą napawania przy wielkości naniesienia 150%. Materiał włókienniczy z naniesionym zolem hybrydowym poddawany jest suszeniu w temperaturze 80°C w czasie 20 minut, a następnie utrwalaniu termicznemu w temperaturze 160°C w czasie 1 minuty. Otrzymany według przedstawionego sposobu materiał włókienniczy (włóknina poliamidowa o masie powierzchniowej 137 g/m²) zawierający 290 ppm jonów srebra i 480 ppm jonów miedzi, poddano badaniom mikrobiologicznym zgodnie z normą AATCC 100. Uzyskano ponad 99% redukcję bakterii *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* oraz analogiczną redukcję grzybów *Candida albicans*, *Aspergillus niger* i *Trichophyton mentagrophytes*, co świadczy o bardzo dobrych właściwościach bioaktywnych wykończonego nanopowłokowo wyrobu włókienniczego. Jednocześnie, tak wykończona włóknina poliamidowa wykazała bardzo wysoką odporność na ścieranie powyżej 110 000 cykli ścierania, a przede wszystkim eliminację tworzenia się pillingu (zmechacenia), w warunkach badania metodą Martindale'a przy obciążeniu głowic ścierających siłą 12 kPa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób produkcji materiałów włókienniczych o właściwościach bioaktywnych i zwiększonej trwałości użytkowej, z użyciem zolu $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$, wytworzonego z prekursora krzemowego, modyfikowanego grupami glicydowymi i domieszkowanego związkami srebra i miedzi 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$, poprzez połączenie oddzielnie przygotowanych zoli Al_2O_3 z prekursora glinowego oraz $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$ z prekursora krzemowego, po czym taki zol hybrydowy nanosi się na wyroby włókiennicze, suszy i sieciuje termicznie.

2. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu wytworzenia zolu $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$, addytywy bioaktywne w formie jonowej azotanu srebra AgNO_3 i uwodnionego azotanu miedzi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ rozpuszcza się w wodzie a otrzymany roztwór dodaje się do prekursora krzemowego i miesza do uzyskania jednorodnego zolu.

3. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako prekursor glinowy stosuje się izopropoksyaluminium, a jako prekursor krzemowy stosuje się 3-glicydoksypropyltrimetoksylan.

4. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla wytworzenia zolu $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}$ prowadzi się hydrolizę prekursora krzemowego, 3-glicydoksypropyltrimetoksylanu, w wodzie, w czasie 1 godziny, aż do uzyskania przezroczystego roztworu koloidalnego, a dla wytworzenia zolu Al_2O_3 prowadzi się hydrolizę prekursora glinowego w wodnym roztworze alkoholu, najlepiej sporządzonego w stosunku molowym 1:1, przy czym hydrolizę prowadzi się w temperaturze wrzenia alkoholu i korzystne jest, gdy w trakcie syntezy zol stabilizowany jest przez zakwaszenie roztworem HCl do pH 2–4, a następnie dodanie wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30–55 g/dm³, przy czym syntezę zolu prowadzi się pod chłodnicą zwrotną przez 2–5 godzin, aż do chwili uzyskania roztworu koloidalnego.

5. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$ wytwarza się łącząc oddzielnie przygotowane zole Al_2O_3 oraz $\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$, co prowadzi się mieszając obydwa zole za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300–400 obr/min w czasie 1–3 godzin w temperaturze 20–25°C.

6. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stopień naniesienia kąpieli zolowej na wyrób włókienniczy wynosi 50–120% w stosunku do suchej masy wyrobu włókienniczego, w zależności od jego charakterystyki.

7. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że termiczną obróbkę utrwalającą prowadzi się dwustopniowo, najpierw poddając wyrób napojony zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_{2\text{modyf.}}/\text{AgCu}$ 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.