

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **226136**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407849**

(22) Data zgłoszenia: **09.04.2014**

(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 hydrofobowych
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 WŁÓKIENNICTWA, 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 226136 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób produkcji materiałów włókienniczych, charakteryzujących się właściwościami hydrofobowymi, a jednocześnie zwiększoną trwałością użytkową – odpornością na ścieranie oraz powstawanie pillingu.

Znany jest sposób uzyskiwania wyrobów, 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 w trakcie użytkowania, 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–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 ewentualnym dodatkowym mieszanii jest наносzony na tekstylia metodą napawania, po czym prowadzi się suszenie i sieciowanie termiczne (utrwalanie).

Z opisu wynalazku nr PL 211 417 znany jest sposób uzyskiwania wyrobów włókienniczych, charakteryzujących się właściwościami hydrofobowymi, nadawanymi tym wyrobom w wyniku wykończeń powierzchniowych poprzez napawanie tekstyliów kąpielami wodnymi, zawierającymi substancje hydrofobizujące, głównie na bazie silikonów. Do produkcji hydrofobowej błony stosuje się emulsję składającą się z trzech podstawowych składników: nieusieciowanego polimeru, rozpuszczalnika organicznego i wody. Emulsję sporządza się przy ciągłym mieszanii z wykorzystaniem sił ścinających za pomocą szybkoobrotowego mieszalnika mechanicznego z mieszadłem turbinowych lub śmigłowym przy obrotach 900–1200 obr/min w czasie 20–30 minut. Powstałą pastę poddaje się samoczynnemu odpowietrzeniu lub w komorze podciśnieniowej w celu usunięcia pęcherzyków powietrza. Następnie emulsję nanosi się na nośnik włókienniczy i rozpoczyna proces wieloetapowego suszenia, w czasie którego następuje formowanie błony, a następnie w procesie obróbki termicznej stabilizowanie – sieciowanie. Proces suszenia prowadzi się przez 1–5 minut rozpoczynając od temperatury 60°C, potem podnosząc stopniowo do 80°C, 110°C i kończąc w temperaturze 130°C, a ostateczne sieciowanie prowadzi się przez 60 sekund w temperaturze 165°C.

Według wynalazku sposób produkcji materiałów włókienniczych o właściwościach hydrofobowych i zwiększonej trwałości użytkowej polega na tym, że z prekursora glinowego wytwarza się zol Al_2O_3 , natomiast z prekursorów krzemowych wytwarza się zol na bazie winylotrietoksylsilanu (VTEOS) lub na bazie fenylotrietoksylsilanu (PhTEOS), po czym z wytworzonych zoli wytwarza się zole hybrydowe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$, następnie otrzymane zole hybrydowe nanosi się na materiał włókienniczy metodą napawania, po czym suszy i poddaje termicznej obróbce utrwalającej.

Jako prekursor glinowy stosuje się izopropoksyglin, a jako prekursory krzemowe stosuje się winylotrietoksylsilan (VTEOS) lub fenylotrietoksylsilan (PhTEOS).

W celu wytworzenia zolu Al_2O_3 prekursor glinowy poddaje się hydrolizie w mieszaninie alkoholu etylowego i wody w stosunku molowym 1:1 a następnie zol zakwasza się HCl do uzyskania pH 2–4 i dodaje wodny roztwór alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30–50 g/l, po czym prowadzi się hydrolizę przez 1–3 godzin, aż do uzyskania koloidalnego roztworu, przy czym w celu wytworzenia zoli VTEOS

lub PhTEOS prowadzi się hydrolizę winylotrietoksylanu lub fenylotrietoksylanu w wodzie w czasie 1–3 godzin, aż do uzyskania jednorodnego roztworu koloidalnego. W przypadku roztworu koloidalnego otrzymanego z fenylotrietoksylanu zakwasza się go HCl do uzyskania pH 2–4.

Zole $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ łączy się ze sobą intensywnie mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego, w temperaturze 20–25°C w czasie 1–3 godzin. Tak otrzymany zol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ nanosi się na materiał włókienniczy metodą napawania, a następnie suszy i poddaje termicznej obróbce utrwalającej.

Przed procesem napawania zole $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ rozcieńcza się wodą w stosunku objętościowym 1:5, 1:10 lub 1:20, a następnie miesza się za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300–400 obr/min w czasie 30–60 minut 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ 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.

Korzystne cechy wynalazku zostaną przedstawione przy opisywaniu przykładowych zastosowań sposobu produkcji według wynalazku.

I tak, sposób wykończenia powłokowego dzianiny bawełnianej o masie powierzchniowej 138 g/m² i grubości 0,64 mm z zastosowaniem zolu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ prowadzi się następująco: prekursor glinowy poddaje się hydrolizie w mieszaninie etanol:woda (1:1), a następnie zakwasza do uzyskania pH 3–4. Po dodaniu do zakwaszonego prekursora glinowego roztworu alkoholu poliwinylowego o stężeniu 40–50 g/l, hydrolizę prowadzi się przez ok. 2–3 godziny. Osobno prowadzi się hydrolizę w wodzie 50 ml winylotrietoksylanu (VTEOS) lub fenylotrietoksylanu (PhTEOS) w czasie 1–2 godzin, aż do uzyskania jednorodnego roztworu. W przypadku zastosowania fenylotrietoksylanu dla uzyskania jednorodnego roztworu zakwasza się go HCl do pH 3–4. Następnie zole Al_2O_3 , VTEOS lub PhTEOS łączy się ze sobą intensywnie mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego, w temperaturze 20–25°C w czasie 2–3 godzin. W wyniku uzyskuje się zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$. Przed napawaniem materiału włókienniczego, zol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ rozcieńcza się wodą w stosunku objętościowym 1:20 lub 1:10, a następnie miesza za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300–400 obr/min w czasie 30–60 minut w temperaturze 20–25°C.

Zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ nanosi się na materiał włókienniczy metodą napawania przy wielkości naniesienia zolu 90%, po czym poddaje się suszeniu w temperaturze 60°C w czasie 20 minut, a następnie sieciowaniu termicznemu w temperaturze 160°C w czasie 1 minuty. Otrzymany według wynalazku materiał włókienniczy – dzianinę bawełnianą, przeznaczoną na odzież rekreacyjną i sportową – poddano badaniom kąta zwilżania wodą. Badania prowadzono w temperaturze 22°C i wilgotności 46% w czasie 120 sekund. Kąt zwilżania wodą dzianiny bawełnianej bez naniesionego zolu hybrydowego wynosił 0° (natychmiastowe rozplynięcie kropli wody), podczas gdy dla dzianiny bawełnianej z naniesionym zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ kąt zwilżania wodą po czasie 120 sekund wynosił 130–140°. Oznacza to bardzo dobre właściwości hydrofobowe dzianiny bawełnianej.

W innym przykładzie wykonania, proces wykończenia powłokowego nadającego właściwości hydrofobowe oraz zwiększoną trwałość użytkową tkaninie z włókien poliestrowych, o masie powierzchniowej 165 g/m² i grubości 0,50 mm, prowadzony jest w analogiczny sposób jak w przykładzie dla dzianiny bawełnianej, przy czym – przed zastosowaniem do napawania, zol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ rozcieńcza się wodą w stosunku objętościowym 1:10, natomiast zol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ rozcieńcza się wodą w stosunku objętościowym 1:5. Po dodaniu wody zol miesza się za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300–400 obr/min w czasie 30–60 minut w temperaturze 20–25°C. Zol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ nanosi się na materiał włókienniczy metodą napawania przy stopniu naniesienia (stopniu odżęcia) zolu 70%, po czym suszy się w gorącym powietrzu o temperaturze 60°C w czasie 20 minut a następnie poddaje sieciowaniu termicznemu w temperaturze 160°C w czasie 1 minuty. Otrzymany według wynalazku materiał włókienniczy – tkaninę poliestrową przeznaczoną na zasłony i rolety – poddano badaniom uzyskanego efektu hydrofobowego (metodą pomiaru kąta zwilżania wodą). Badania prowadzono w temperaturze 22°C i wilgotności 46% w czasie 120 sekund. Średni kąt zwilżania wodą tkaniny poliestrowej bez naniesionego zolu hybrydowego wynosił 66°, podczas gdy dla

tkaniny poliestrowej z naniesionym zolem hybrydowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ średni kąt zwilżania wyniósł 120–125°. Otrzymane wyniki świadczą o dobrych właściwościach hydrofobowych tkaniny poliestrowej. Jednocześnie przeprowadzone badania trwałości użytkowej odporności na ścieranie metodą Martindale'a, przy zastosowaniu obciążenia głowic ścierających siłą 12 kPa, wykazały odporność na ścieranie wynoszącą 60 000 cykli, podczas gdy dla takiej samej tkaniny bez naniesionego zolu hybrydowego odporność na ścieranie wynosiła 50 000 cykli.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób produkcji materiałów włókienniczych o właściwościach hydrofobowych i zwiększonej trwałości użytkowej z użyciem zolu SiO_2 wytworzonego z prekursorów krzemowych oraz zolu Al_2O_3 wytworzonego z prekursorów glinowych, nanoszonych na materiał włókienniczy metodą napawania, po czym suszonych i sieciowanych termicznie, **znamienny tym**, że z prekursora glinowego wytwarza się zol Al_2O_3 , natomiast z prekursorów krzemowych wytwarza się zol na bazie winylotrietoksylanu (VTEOS) lub na bazie fenylotrietoksylanu (PhTEOS), po czym z zoli tych wytwarza się zole hybrydowe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$, następnie otrzymane zole hybrydowe nanosi się na materiał włókienniczy metodą napawania, po czym suszy i poddaje termicznej obróbce utrwalającej.

2. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako prekursor glinowy stosuje się izopropoksyglin, a jako prekursory krzemowe stosuje się winylotrietoksylan (VTEOS) lub fenylotrietoksylan (PhTEOS).

3. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu wytworzenia zolu Al_2O_3 prekursor glinowy poddaje się hydrolizie w mieszaninie alkoholu etylowego i wody w stosunku molowym 1:1, a następnie zol zakwasza się HCl do uzyskania pH 2–4 i dodaje wodny roztwór alkoholu poliwinylowego o stężeniu 30–50 g/l, po czym prowadzi się hydrolizę przez 1–3 godzin aż do uzyskania koloidalnego roztworu, przy czym w celu wytworzenia zoli VTEOS lub PhTEOS prowadzi się hydrolizę winylotrietoksylanu lub fenylotrietoksylanu w wodzie w czasie 1–3 godzin, aż do uzyskania jednolitego roztworu koloidalnego, przy czym w przypadku roztworu koloidalnego otrzymanego z fenylotrietoksylanu zakwasza się go HCl do uzyskania pH 2–4.

4. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zole Al_2O_3 , VTEOS lub PhTEOS łączy się ze sobą intensywnie mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego, w temperaturze 20–25°C w czasie 1–3 godzin, po czym tak otrzymany zol $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ nanosi się na materiał włókienniczy metodą napawania, a następnie suszy i poddaje termicznej obróbce utrwalającej.

5. Sposób produkcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed procesem napawania zole $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ rozcieńcza się wodą w stosunku 1:5, 1:10 lub 1:20, a następnie miesza się za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300–400 obr/min w czasie 30–60 minut 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VTEOS}$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PhTEOS}$ 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.