



## РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **B** (11) **36254**  
(51) *D06M 15/00* (2006.01)  
*D06M 15/19* (2006.01)  
*D06M 15/693* (2006.01)  
*D06B 1/00* (2006.01)  
*D06B 3/18* (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### К ПАТЕНТУ

(21) 2021/0770.1

(22) 14.12.2021

(45) 09.06.2023, бюл. №23

(72) Калдыбаева Гульбустон Юсупжановна (KZ); Калдыбаев Рашид Турдыбаевич (KZ); Набиева Ирода Абдусаматовна (UZ); Елдияр Гулзинат Каирбеккызы (KZ); Нуркулов Файзулла Нурмунинович (UZ); Набиев Набижон Доньёрович (UZ); Дайрабай Динара Дастанкызы (KZ)

(73) Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)

(56) KZ 21122 A4, 15.04.2009

Набиев Н.Д., Абдусаматова Д.О., Джалилов Ш.С., Рафиков А. С. «Высокомолекулярные соединения. Получение и свойства гидрофобного текстильного материала» *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* Набиев Н.Д. [и др.]. 2020. № 6(72).

Клаудио Коллеони, Эмануэла Гвидо, и Джузеппе Розаче «Гидрофобное поведение нефторированных золь-гелевых покрытий на основе хлопка и полиэстера» *Журнал промышленного текстиля Sage journals*. Впервые опубликовано в сети 23 декабря 2013

UZ 5388 B, 31.10.2002

(54) **СПОСОБ ГИДРОФОБНОЙ ОТДЕЛКИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ**

(57) Изобретение относится к текстильной промышленности и может найти применение для отделки текстильных материалов с целью придания им гидрофобного свойства, что способствует увеличению срока службы изделий из них с сохранением высоких эксплуатационно-эстетических характеристик. Более конкретно изобретение относится к способу получения защитного гидрофобного покрытия на текстильном материале, включающим обработку водной эмульсией, содержащей силиконовый каучук, меламин, низкомолекулярный хлорсульфированный полиэтилен, лаурилсульфат натрия и цинка стеарата. Материалом является хлопчатобумажная ткань. Обработанные в соответствии с заявленным способом хлопчатобумажные ткани обладают эффектом гидрофобности, при этом полученное защитное покрытие устойчиво к действию стирок, кроме того существенного влияния на физико-механические свойства хлопчатобумажной ткани и колористические показатели окрашенной ткани не наблюдается. Преимуществами нового способа являются использование доступных, не токсичных и не ядовитых реагентов, способ технологичен и не требует больших затрат.

(19) KZ (13) B (11) 36254

Изобретение относится к текстильной промышленности и может найти применение для отделки текстильных материалов с целью придания им гидрофобных свойств, что способствует увеличению срока службы изделий с сохранением высоких эксплуатационно-эстетических характеристик. Более конкретно изобретение относится к способу получения защитного гидрофобного покрытия на текстильном материале, включающем обработку водной эмульсией, содержащей силиконовый каучук, лаурилсульфат натрия и цинка стеарата.

Известен способ обработки хлопчатобумажного текстильного материала пропиткой водным раствором водорастворимого полимера, с последующей сушкой, а затем раствором гидрофобизирующего соединения, с последующей термообработкой, в качестве водорастворимого полимера используют поливинилловый спирт, а в качестве гидрофобизирующего соединения органический раствор толуилен-2,4-диизоцианата [Инновационный патент РК №21122, D06B 1/00, D06B 9/00, бюл. №4, опубл. 15.04.2009]. При этом сушку проводят при 70-80°C в течение 10-15 мин, и для фиксации термообработку проводят, при 120-150°C в течение 30-120 сек. В качестве органического растворителя применяются перхлорэтилен или ацетон.

Недостатком известного способа является необходимость применения толуилен-2,4-диизоцианата. Как известно, толуилен-2,4-диизоцианат (ТДИ) особо токсичен, числится в списке сильнодействующих ядовитых веществ, относится ко второму классу опасности. Воздействия паров ТДИ следует избегать, так как это может повлечь опасные последствия, в том числе ТДИ – хорошо известный возбудитель астмы. Кроме того, применяемый, в качестве органического растворителя ацетон также является токсичным и ядовитым веществом.

Также известны методы водоотталкивающей обработки для ткани [Патент CN 103882691, D06M 13/188, D06M 15/13, D06M 15/333, 14.05.2014]. Согласно первому способу, ткань обрабатывают в 3 стадии составами, содержащими поливинилловый спирт, эпоксидную смолу, полиакриловую кислоту, додецилсульфат хлорид триметиламмония, силикон и др. Второй способ подразумевает обработку поверхности ткани тонким слоем специального клея, сушку при температуре и дальнейшее отверждение с использованием изоцианатного отвердителя.

Недостатком данных способов является необходимость наличия аппаратной базы. Обработка большим количеством реагентов приводит к ухудшению физико-механических свойств ткани.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является способ получения на поверхности хлопчатобумажной ткани полимерных покрытий, обладающих гидрофобными свойствами [Патент RU 2577274, D06M 14/04, D06M 15/353, D06M 13/188, опубл. 10.03.2016, Бюл. №7]. Способ

получения полимерного покрытия на поверхности хлопчатобумажной ткани включает обработку ткани окуночным методом в растворе фторсодержащего соединения при нагревании и последующую сушку, при этом перед обработкой, хлопчатобумажную ткань последовательно выдерживают в 3%-ном растворе полиглицидилметакрилата в метилэтилкетоне и 0,1 М растворе  $\alpha$ -бромобутирилбромида в тетрагидрофуране, а обработку ведут 1 М раствором 2,2,2-трифторэтилметакрилата или 1,1,1,3,3,3-гексафторизопротилметакрилата в метилэтилкетоне в среде аргона при 80°C в присутствии каталитического комплекса, состоящего из бромида меди (I) и бипиридинового лиганда. Техническим результатом является повышение гидрофобности хлопчатобумажной ткани.

Недостатком данного способа является использование метилэтилкетона, тетрагидрофурана и пиридин содержащих соединений, которые являются опасными и токсичными, вызывающими раздражение слизистых оболочек глаз, носа и горла. Кроме того, процесс осуществляется в четыре стадии, что затрудняет внедрение данного способа заключительной отделки в производство. Задачей предлагаемого изобретения является достижение технического результата, заключающегося в том, чтобы разработать новый способ гидрофобной отделки хлопчатобумажной ткани с достижением высокого уровня гидрофобного свойства.

Техническим результатом является повышение гидрофобности хлопчатобумажной ткани. Техническая задача решается способом гидрофобной отделки хлопчатобумажной ткани пропиткой водной эмульсией гидрофобизатора, цинка стеарата и поверхностно-активного вещества, с последующей сушкой и термообработкой, а в качестве гидрофобизатора используют эмульсию, состоящую из силиконового каучука СКТН со структурной формулой  $\text{HO}[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_n\text{H}$ , меламин ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ) и низкомолекулярного хлорсульфированного полиэтилена  $([-(\text{CH}_2)_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_3-]_{12}-[-\text{CH}(\text{SO}_2\text{Cl})]_{17}-)_n$  а в качестве поверхностно-активного вещества используется лаурилсульфат натрия ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ). Обработку ткани проводят плюсовочным методом при температуре 20-25°C в течение 2-5 мин в водной эмульсии гидрофобизатора концентрацией 3-5% (масс.) с последующим отжимом до влажности 90%. Затем образец сушат в течение от 5 до 20 мин при температуре 40-60°C, и для фиксации термообработку проводят при 130-150°C в течение 2-3 мин.

Обработанные в соответствии с заявленным способом хлопчатобумажные ткани обладают эффектом гидрофобности, характеризующимся скольжением капли по поверхности ткани без смачивания, при этом физико-механические и колористические свойства не ухудшаются.

Сущность способа заключается в том, что при нанесении на поверхность текстильного материала гидрофобизирующего состава, компоненты водной эмульсии разлагается под действием  $\text{CO}_2$  воздуха,

образуя водонерастворимую гидрофобную пленку и осаждаются на поверхность обрабатываемой ткани. В процессе термообработки на волокне происходит образование гибкой пленки вследствие полимеризации полисилоксана. Введение стеарата цинка способствует улучшению свойств пленки. В присутствии стеарата цинка обеспечивается более совершенная степень ориентации гидрофобных алкильных радикалов наружу. Таким образом, пленка становится максимально гидрофобной.

Силиконовые каучуки СКТН, устойчивы к температурам от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+300^{\circ}\text{C}$ , обладают высокой гидрофобностью, химической инертностью, диэлектрическими свойствами, вибростойкостью, стойкостью к действию грибков и микроорганизмов, сопротивлением действию озона, окислителей и ультрафиолетовых лучей.

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСП) – это каучукоподобный продукт, получаемый при взаимодействии полиэтилена с хлором и сернистым ангидридом. ХСП отличается высокой устойчивостью к термическим и химическим воздействиям, не разрушается кислотами и щелочами, является гидрофобизирующим свойством.

Меламин (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) – бесцветные кристаллы, малорастворимые в воде. Используется для получения меламинаформальдегидных смол, дубителей, ионообменных смол, ингибиторов коррозии; в производстве красителей и гербицидов.

Стеарат цинка – это белое твердое вещество, отталкивающее воду. Он нерастворим в полярных

растворителях, таких как спирт и эфир, но растворим в ароматических углеводородах (например, бензоле) и хлорированных углеводородах при нагревании. Это самый мощный антиадгезионный агент среди всех металлических мыл. Он не содержит электролита и обладает гидрофобным действием.

Эмульсию получают в трёхгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, растворением 0,5 гр. лаурилсульфат натрия в 100 мл воды. К раствору добавляют 40 гр водной эмульсии силиконового каучука СКТН и смесь нагревают до кипения в течение 1 часа при перемешивании. Затем отфильтровывают раствор и добавляют 0,2 гр. цинка стеарата (в качестве катализатора). К этому раствору в течение 0,5 часа при перемешивании приливают 30,5 гр. водной эмульсии низкомолекулярного хлорсульфированного каучукоподобного полиэтилена при  $70^{\circ}\text{C}$ . Реакционную массу перемешивают в течение одного часа при температуре  $80-90^{\circ}\text{C}$  до получения однородной массы, после этого охлаждают продукт до температуры  $60^{\circ}\text{C}$  и в полученный раствор загружают 4 гр. меламина (в качестве модификатора). Общее время получения гидрофобизирующей композиции составляет 3 часа. Продукт с выходом 82% представляет водную эмульсию. Характеристика полученной гидрофобизирующей композиции приведена в табл 1.

Таблица 1.

Физико-химические показатели полученной гидрофобизирующей композиции

Наименование показателей	Характеристика
Плотность, г/см <sup>3</sup> ГОСТ 15139	1,14
Стойкость к различным агрессивным средам ГОСТ 12020	Стоек к разбавленным кислотам, щелочам, растворам солей и масло-бензостойкость

Пример 1. Хлопчатобумажную ткань плюсоют при  $20-25^{\circ}\text{C}$  эмульсией из силиконового каучука СКТН, меламина, низкомолекулярного хлорсульфированного полиэтилена, цинка стеарата и поверхностно-активного вещества 3-5% от массы волокна. Затем ткань отжимают до привеса 90%, сушат при температуре  $40-60^{\circ}\text{C}$  в течение 5-10 мин, после проводят термообработку при  $130^{\circ}\text{C}$  в течение 3 мин.

Пример 2. Хлопчатобумажную ткань плюсоют при  $20-25^{\circ}\text{C}$  эмульсией из силиконового каучука СКТН, меламина, низкомолекулярного хлорсульфированного полиэтилена, цинка стеарата и поверхностно-активного вещества 3-5% от массы волокна. Затем ткань отжимают до привеса 90%, сушат при температуре  $40-60^{\circ}\text{C}$  в течение 5-10 мин., после проводят термообработку при  $140^{\circ}\text{C}$  в течение 2 мин.

Пример 3. Хлопчатобумажную ткань плюсоют при  $20-25^{\circ}\text{C}$  эмульсией из силиконового каучука СКТН, меламина, низкомолекулярного хлорсульфированного полиэтилена, цинка стеарата и поверхностно-активного вещества 3-5% от массы волокна. Затем ткань отжимают до привеса 90%, сушат при температуре  $40-60^{\circ}\text{C}$  в течение 5-10 мин, после проводят термообработку при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 2 мин.

Обработанные в соответствии с заявленным способом хлопчатобумажные ткани обладают эффектом гидрофобности, при этом полученные защитное покрытие устойчиво к действию стирок, кроме того существенного влияния на физико-механические свойства хлопчатобумажной ткани и колористические показатели окрашенной ткани не наблюдается.

Преимуществами нового способа являются использование доступных, не токсичных и не

ядовитых реагентов, способ технологичен и не требует больших затрат. В этом заключается достижение нового технического результата по сравнению с известным способом.

Гидрофобные свойства поверхности оценивали по ГОСТ 3816-81 (ИСО 811-81) «Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств». Стойкость достигнутого гидрофобного эффекта оценивали по появлению первых капель воды через ткань от числа стирок. Изменение интенсивности окраски цветных образцов после аппретирования определяли на лабораторном спектрофотометре X-Rite Ci7800 (Корея) согласно методике [Инструкция по пользованию. Computer color matching system operation and maintenance manual. Korea industrial technology ODA. 2012. P.79.] в стандартном излучении D<sub>65</sub>, который рекомендуется при измерении цвета люминесцирующих образцов, поскольку распределение потока излучения УФ-части его спектра нормировано [А.Б.Шашлов, Р.М.Уарова, А.В.Чуркин. Основы светотехники: Учебник для вузов. Москва: Изд-во МГУП, 2002. 280 с.] и в качестве физико-механических свойств образцов – разрывную нагрузку аппретированных хлопчатобумажных тканей по ГОСТ 3813-72 (ИСО 5081-77, ИСО 5082-82) «Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных характеристик при растяжении». Количественный состав композиции и способ обработки, а также данные, характеризующие свойства полученных материалов приведены в таблице 2.

В предлагаемом способе на поверхности материала при его обработке гидрофобизирующим

аппретом реализуется достаточно сложная многоцентровая система взаимодействий, включая образование химически стойких, химически не стойких и межмолекулярных связей. К химически стойким можно отнести силоксановые связи, формирующиеся за счет взаимодействий функциональных групп соседних молекул гидрофобизатора в процессе гидролитической поликонденсации на воздухе. Несмотря на то, что они непосредственно не связывают гидрофобизатор с поверхностью, силоксановые связи играют важную роль, превращая точечные контакты в многоцентровые системы за счет стеарата цинка.

К химически не стойким связям, следует отнести  $\Rightarrow\text{Si-O-C}\Leftarrow$  группировки, возникающие при взаимодействии поверхностных гидроксильных групп целлюлозы с функциональными группами гидрофобизатора. Важной особенностью этих группировок является обратимость. В зависимости от внешних условий они могут разрушаться, например, при влажной обработке и восстанавливаться при прогреве. Вероятно, при термообработке текстильных материалов происходят два процесса: во-первых, равновесие в процессах химического взаимодействия сдвигается в сторону образования связей между гидрофобизатором и поверхностью образцов, а во-вторых, водородные связи частично разрушаются и восстанавливаются вновь, обеспечивая создание отрелаксированной, более совершенной структуры гидрофобного слоя.

Межмолекулярные взаимодействия представлены различными типами водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых сил, реализующихся в системе.

Таблица 2.

Зависимость качественных показателей, аппретированных образцов от способа процесса гидрофобной отделки

Концентрация аппрета, % (масс.)	Температура термообработки, °С	Продолжительность термообработки, мин.	Водоотталкивание, мм вод. ст.	Разрывная нагрузка, Н	Степень белизны, %	Интенсивность окраски, К/С
3	150	2	160	654	63	15
4	150	2	220	652	63	16
5	150	2	220	645	62	16
3	140	2	110	661	64	14
4	140	2	135	663	64	15
5	140	2	140	650	63	15
3	130	3	100	665	65	14
4	130	3	120	664	65	14
5	130	3	120	662	64	15
Не обработанная	-	-	0	670	65	14

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ гидрофобной отделки хлопчатобумажной ткани, включающий обработку хлопчатобумажной ткани гидрофобизатором, с последующей сушкой и термообработкой, **отличающийся** тем, что в качестве гидрофобизатора используют водную эмульсию, состоящую из силиконового каучука СКТН, меламина, низкомолекулярного хлорсульфированного полиэтилена, вместе с гидрофобизатором обработку хлопчатобумажной ткани осуществляют с цинком стеарата и

поверхностно-активным веществом- лаурилсульфат натрия ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ), обработку ткани проводят плюсовочным методом при температуре 20-25°C в течение 2-5 мин в водной эмульсии гидрофобизатора концентрацией 3-5% (масс.) с последующим отжимом до влажности 90%.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что после обработки плюсовочным методом, ткань сушат в течение от 5 до 20 мин при температуре 40-60°C, и для фиксации термообработку проводят при 130-150°C в течение 2-3 мин.