

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680051630.5

[51] Int. Cl.

C01B 33/193 (2006.01)

C01B 33/26 (2006.01)

D06M 11/79 (2006.01)

D06M 11/45 (2006.01)

[43] 公开日 2009年2月4日

[11] 公开号 CN 101360683A

[22] 申请日 2006.12.5

[21] 申请号 200680051630.5

[30] 优先权

[32] 2005.12.23 [33] DE [31] 102005062606.8

[86] 国际申请 PCT/EP2006/011657 2006.12.5

[87] 国际公布 WO2007/079841 德 2007.7.19

[85] 进入国家阶段日期 2008.7.23

[71] 申请人 德国邓肯多夫纺织和纤维研究所

地址 德国邓肯多夫

[72] 发明人 弗朗茨·埃芬博格

米亚达格玛·伦特森尔昆德夫

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 蔡胜有 顾晋伟

权利要求书4页 说明书17页 附图2页

[54] 发明名称

基于 SiO_2 和其混合氧化物的纳米级颗粒，其制备方法和用于处理纺织材料的用途

[57] 摘要

本发明描述了基于 SiO_2 或 SiO_2 与其他金属氧化物，特别是 Al_2O_3 的混合氧化物的纳米级初始颗粒。它们具有 1 至 2000nm (采用仪器 Zetasizer NS (纳米系列) 根据颗粒尺寸测量法测定) 的平均颗粒尺寸以及具有负电荷，并且可以有利地用于亲水化涂覆纺织材料。其中，可任选在经预处理的亲水纺织材料上形成具有相比于无亲水中间层的纺织材料更好的拒醇和拒油性的疏水外层。尤其有利的是将用于此目的的纳米级初始颗粒以原初状态引入反应溶液中。

1. 基于 SiO_2 或 SiO_2 与其他金属氧化物，特别是 Al_2O_3 的混合氧化物的纳米级初始颗粒，其特征在于，所述纳米级初始颗粒具有 1 至 2000nm（采用仪器 Zetasizer NS(纳米系列)根据颗粒尺寸测量法测定)的平均颗粒尺寸，以及具有负电荷。
2. 根据权利要求 1 的纳米级初始颗粒，其特征在于，所述纳米级初始颗粒的平均颗粒尺寸为约 40 至 500nm，特别是 100 至 150nm。
3. 根据权利要求 1 或 2 的基于混合氧化物，特别是 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 形式的纳米级初始颗粒，其特征在于，Zeta 电位（采用仪器 Zetasizer 根据取决于 pH 值的测量方法来测定）为约 -8 至 -100mV。
4. 根据权利要求 3 的纳米级初始颗粒，其特征在于，所述 Zeta 电位为约 -10 至 -100mV，特别为约 -10 至 -40mV。
5. 根据权利要求 1 或 2 的基于 SiO_2 的纳米级初始颗粒，其特征在于，所述纳米级初始颗粒具有约 -100 至 -200mV，特别是约 -100mV 的负电荷。
6. 根据权利要求 1~4 中任一项的纳米级初始颗粒，其特征在于，所述纳米级初始颗粒是由 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 构成的混合氧化物。
7. 根据权利要求 1~6 中至少一项的纳米级初始颗粒，其特征在于，所述纳米级初始颗粒是 SiO_2 和其他金属氧化物的混合氧化物，其中相对于 1 重量份的 SiO_2 有约 0.125 至 0.625 重量份，特别是约 0.125 至 0.25 重量份的其他氧化物。
8. 根据前述权利要求 1~4 或 6 中任一项的纳米级初始颗粒，其特征在于，所述纳米级初始颗粒具有 -Si-O-Al-网络以及带有 Q 基团 $[\text{Q}^4(2\text{Al})]$ 和 $[\text{Q}^4(1\text{Al})]$ 的固体-NMR-谱。
9. 含有根据前述权利要求 1~8 中至少一项的纳米级初始颗粒的液体介质。
10. 根据权利要求 9 的液体介质，其特征在于，所述液体介质是在其中形成纳米级初始颗粒的反应介质。
11. 根据权利要求 9 或 10 的液体介质，其特征在于，液体组分基于水和/或醇，特别是甲醇和/或乙醇的形式。
12. 制备根据前述权利要求中至少一项的纳米级初始颗粒的方法，其特

征在于，在存在分散剂，特别是非离子分散剂的条件下，用高功率搅拌器搅拌特别是正硅酸四甲基酯（TMOS）形式的正硅酸酯分散体，并将该正硅酸酯水解为纳米级初始颗粒，或者将金属盐的分散体混入到正硅酸酯的分散体中以形成 SiO_2 和其他金属氧化物的混合氧化物，用高功率搅拌器搅拌该分散体，并将其中所含有的正硅酸酯水解为纳米级初始颗粒。

13.根据权利要求 12 的方法，其特征在于，使用 Ultra-Turax-仪作为高功率搅拌器。

14.根据权利要求 12 或 13 的方法，其特征在于，将所述各分散体中正硅酸酯的浓度调节为约 0.5 至 5 重量%，特别调节为约 0.5 至 2 重量%。

15.根据权利要求 12~14 中任一项的方法，其特征在于，为控制纳米级初始颗粒的平均颗粒尺寸，改变 TMOS 的浓度、金属盐的浓度、分散剂浓度以及水和/或醇形式的分散剂。

16.根据权利要求 15 的方法，其特征在于，为获得小的纳米级初始颗粒的平均颗粒尺寸，特别是颗粒尺寸为 1 至 10nm，使用甲醇和/或乙醇作为分散剂并使用特别是稀释的盐酸，特别是浓度为约 0.5 至 0.001N 的稀释的盐酸作为催化剂。

17.根据权利要求 16 的方法，其特征在于，所述稀释盐酸的浓度调节为约 0.008 至 0.015N。

18.根据权利要求 12~17 中任一项的方法，其特征在于，为制备 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -混合氧化物，采用高功率搅拌器将正硅酸酯的分散体与铝盐的分散体混合。

19.根据权利要求 18 的方法，其特征在于，采用硫酸铝作为铝盐。

20.根据权利要求 18 或 19 的方法，其特征在于，所述铝盐，特别是硫酸铝在含有正硅酸酯的分散体中的浓度调节为约 10 至 30 摩尔%，特别是约 15 至 25 摩尔%，以正硅酸酯的量计。

21.根据权利要求 12~20 中任一项的方法，其特征在于，控制所述方法，使在纳米级 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -混合氧化物中相对于 1 重量份的 SiO_2 有约 0.125 至 0.625 重量份的 Al_2O_3 ，特别是相对于 1 重量份的 SiO_2 有约 0.125 至 0.25 重量份的 Al_2O_3 。

22.根据权利要求 1~8 中至少一项的纳米级初始颗粒用于亲水化涂覆疏水的纺织材料的用途。

23.根据权利要求 22 的用途,其特征在于,在作为纺织材料的丝、纤维、纱线、编织物、针织物和/或非织造织物上设置亲水涂层。

24.根据权利要求 22 或 23 的用途,其特征在于,所述纺织材料由有机聚合物或玻璃材料构成。

25.根据权利要求 24 的用途,其特征在于,所述有机聚合物为聚酯、聚烯烃,特别是乙烯和/或丙烯的均聚物或共聚物,卤化聚烯烃,特别是 PCV,聚丙烯酸衍生物(PAN),聚酰胺和/或聚丙烯。

26.根据权利要求 22~25 中任一项的用途,获得的纺织材料具有非常显著的亲水性,该性能根据水滴接触角测量方法和液体透过时间试验来确定。

27.根据权利要求 26 的用途,其特征在于,在聚丙烯非织造织物上测得的亲水化程度表明,水滴的接触角相比于未亲水化的聚丙烯非织造织物从 120° 下降到 60° ,而对于聚丙烯织物,则从 117° 降低到 48° 。

28.根据权利要求 26 的用途,其特征在于,在聚丙烯非织造织物上测得的亲水化程度表明,液体透过时间试验中经亲水化的聚丙烯非织造织物在小于 3 秒的时间内被试验液体润湿。

29.根据权利要求 22~25 中至少一项的用途,其特征在于,在纺织材料的亲水涂层上构造一个具有相比于无亲水中间层的纺织材料更好的拒醇和拒油性的疏水外层。

30.根据权利要求 29 的用途,其特征在于,为构造疏水外层使用氟化合物,特别是氟碳树脂,特别以相比于不含亲水中间层的纺织材料明显更少的涂覆量来涂覆,同时又不会损害所致力获得的拒醇和拒油性。

31.根据权利要求 22~28 中至少一项的用途,其特征在于,在纺织材料的亲水涂层上进行抗微生物整理,特别是抗菌整理。

32.根据权利要求 31 的用途,其特征在于,所述抗微生物整理通过季铵盐来实现,特别通过氯化苄甲烃铵(烷基苄基二甲基氯化铵)实现。

33.根据权利要求 32 的用途,其特征在于,使用具有长烷基链,特别是烷基链中具有 12 至 18 个碳原子的季铵盐。

34.根据权利要求 31~33 中任一项的用途,其特征在于,作为抗微生物的物质使用聚六亚甲基双胍盐或壳聚糖,特别是水溶性壳聚糖低聚物的

形式。

基于 SiO₂ 和其混合氧化物的纳米级颗粒, 其制备方法和用于处理纺织材料的用途

本发明涉及基于 SiO₂ 或 SiO₂ 和其他金属氧化物, 特别是 Al₂O₃ 的混合氧化物的纳米级初始颗粒, 一种特别适于制备这种纳米级初始颗粒的方法以及用于亲水化处理疏水纺织材料并任选继之以疏水化后处理的用途。

改性和精确调节一般材料且特别是纺织材料, 如纺织纤维的表面性能, 对于它们在各个领域内的应用来说具有重大意义。因此, 使疏水的纺织材料, 诸如纤维, 对于水通过亲水化处理而可被润湿。这导致诸如合成纤维制品的更好可染色性。由此也获得了更好的穿戴舒适感。亲水化作用的另一优点是静电负荷下降。因此, 在医疗产品领域内长久便已公知, 亲水材料相比于疏水材料导致远远更好的细胞生长。

疏水纺织材料的亲水化处理在现有技术中有记载。例如可以通过插入亲水基团(例如对于聚酰胺纤维有 DuPont 公司的“Antron”)和在纺纱厂中通过构造合适的纱线结构或在纺织厂通过构造合适的连接而进行亲水化。另外, 为精加工, 也可以接枝上亲水基团或者在纤维上构造亲水膜。此外, 所谓的去污整理过程也已公知。这里原则上采用三类化合物, 即丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物, 特别用于合成纤维的聚合物的乙氧基化产品, 或者是特别用于纤维素纤维的烷基酚衍生物的乙氧基化产品, 以及改性的氟聚合物, 特别是聚-[N-甲基全氟-辛基-磺氨基-乙基-丙烯酸酯]。采用丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物时, 所形成的酸性丙烯酸酯在去污作用方面具有最佳的羧基含量。然而在相同摩尔质量和相同的羧基比例, 但制备方法不同的条件下, 酸性丙烯酸酯导致不同的去污性能。若是聚合物或烷基酚衍生物的乙氧基化产物, 则现有技术中对于各个产品提供了特殊的将聚合物物理连接到热塑性材料上去的机理。采用改性的氟聚合物时, 通过朝向各种介质的聚合物化学基团的重排而提高疏水性, 从而使得朝向外的有效亲水的基团能够实现去污。此外也可考虑使用溶液中的去污整理过程。

在本技术领域, 采用低压等离子体(1至100Pa)也是很有意义的。低压等离子体可用来对纺织材料的表面进行官能化, 从而例如使纤维表面以化学方式改变和亲水化。借助于等离子体处理, 激发的中性原子或离子

可以针对性地改变薄层中的表面并因此而有益地可供进一步加工。薄层可以通过在基材表面上堆积等离子体的自由基来进行构造。通过来自等离子体的自由基粒子再扩散到表面，层开始生长。层形成的固有机理很大程度上取决于操作等离子体的参数。因此，例如在特定条件下自由基已经累积于气相中并形成较大的分子带，其在气相生长阶段之后才沉淀到基材表面上。在其他条件下分子被吸收到基材表面上并且在那里才与电子碰撞和被激发。随后它们与基材反应。纺织业中现已开辟了在真空中使用低压等离子体处理的途径，用以改善化学纤维的可润湿性和可染色性。其中通常将疏水的化学纤维亲水化。

已经表明，上述那些用于亲水化疏水织物材料表面的措施或试剂都不令人满意。也已发现，应该拒醇和油的疏水织物材料并不充分疏水。结果便是，将疏水织物材料表面在性能方面根据使用情况而设计成亲水或疏水的目前已知的某些方法，并不令人满意。因此，本发明的任务在于提供一种改善方案。

上述任务可通过基于 SiO_2 或 SiO_2 与其他金属氧化物，特别是 Al_2O_3 的混合氧化物的纳米级初始颗粒来解决，其特征在于，所述纳米级初始颗粒具有 1 至 2000nm（采用仪器 Zetasizer NS(纳米系列)根据颗粒尺寸测量法测定）的平均颗粒尺寸，以及具有负电荷。

本发明的纳米级初始颗粒的特征是具有约 1 至 2000nm 的平均颗粒尺寸，其中所述平均颗粒尺寸范围可以常规方法确定。在本发明情形中，分散体中的平均颗粒尺寸应采用仪器 Zetasizer NS(纳米系列)根据颗粒尺寸测量法测定。为此参考文献 “The ultimate in desktop particle characterization”, Malvern Instruments 出版社, 2003 年出版, 和 “Particle Size Measurement”; T. Allen 第四版 1992, ISBN 04123570 和第五版, 1997, ISBN 0412729504。为确定颗粒尺寸也可以引用其他可类比的测量方法, 例如 “动态光散射法(DLS)” (Dr. Michael Kaszuba 和 Dr. Kevin Mattison, “High concentration particle size measurements using dynamic light scattering” Lab Plus international - 2004 年 9 月, 和 Dahneke BE.

“Measurement of Suspended Particles by Quasielastic Light Scattering”, 1983, Wiley)。对于下文将要详细描述疏水织物材料的处理过程而言, 纳米级初始颗粒的平均颗粒尺寸为约 40 至 500nm, 特别为约 100 至 150nm 是特别有利的。这一点应作为规则并且绝对不应是限制性的, 因为在使用

本发明的纳米级初始颗粒时，颗粒尺寸总是要在待处理的纺织材料的特殊种类方面或者在所追求的效果方面与之协调。

根据其后将要描述的本发明纳米级初始颗粒的制备方法，若将它们分离的话，产生的是粉末形式的产品。并且它们以常规方法从反应介质中获得，例如通过冻干法。由此也可能产生聚集体。在后期使用时，这通常是不希望的。若在个别情况下消除聚集体的形成或者直接使用反应剂是合乎目的的，则任凭专业技术人员处理。特别有益的是，对于后续要求的应用目的，使纳米级颗粒保留在反应介质中并且准原位的导入到理想的后续步骤 (Anbindung) 中去。有关各反应介质可以参考下面实施方案的内容。

本发明的纳米级初始颗粒的另一基本特征是它的负电荷。其表示为 Zeta 电位，该值采用仪器 Zetasizer ZS 根据依赖于 pH 值的测试方法来测定。这点为专业技术人员所公知。与此有关的内容可参阅一般性文献 Rainer H. Müller 的 “Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis”，1996 和 James, A.M. 的 “Electrophoresis of particles in suspension, in Surface and Colloid Science”，Plenum 出版社，纽约 1979。但原则上，Zeta 电位也可以根据其他专业技术人员所知的方法来计算，例如 M3 (混合模式测量法) 技术，该技术记载于文献 M. Minor, A. J. van der Linde 的 “Dynamic aspects of Electrophoresis and Electro-osmosis: A new fast method for measuring particle mobilities”，Journal of Colloid and Interface Science, 189(1997) 和 Hunter, R. J. 的 “Zeta Potential in Colloid Science”，“Academic Press”，伦敦 1981。

在本发明范畴内，Zeta 电位优选为约 -10 至 -200mV，特别优选为约 -10 至 -100mV。优选的负电荷量也可取决于本发明的纳米级初始颗粒的化学类型，也即在仅基于 SiO_2 的纳米级初始颗粒的情况下所述电荷量不同于 SiO_2 和其他金属氧化物，特别是 Al_2O_3 的混合氧化物的情况。优选，基于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的纳米级初始颗粒具有约 -8 至 -100mV，特别约 -10 至 -40mV 的 Zeta 电位。基于 SiO_2 的纳米级初始颗粒优选具有约 -100 至 -200mV，特别约 -100 至 -150mV 且极其优选约 -100mV 的负电荷。其中，优选以仪器 Zetasizer 根据依赖于 pH 值的测量方法来测定负电荷。

在本发明范畴内，仅基于 SiO_2 的纳米级初始颗粒是特别有益的。然而也已表明， SiO_2 与其他金属氧化物，特别是 Al_2O_3 的混合氧化物在不同的

使用场合下也可以是特别有益的。作为优选的规则，在本发明范畴内对于基于 SiO_2 和其他金属氧化物的纳米级初始颗粒，相对于 1 重量份的 SiO_2 有约 0.125 至 0.625 重量份，特别是约 0.125 至 0.25 重量份的其他金属氧化物。对于由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成的混合氧化物的情况，现已表明特别优选其具有 -Si-O-Al- 网络以及带有 Q 基团 $[\text{Q}^4(2\text{Al})]$ 和 $[\text{Q}^4(1\text{Al})]$ 的固体-NMR-谱。

此外，本发明内容也在于一种制备上述的本发明纳米级初始颗粒的有益方法。在制备基本上基于二氧化硅的纳米级初始颗粒时，优选在存在分散剂，特别是非离子分散剂的条件下，用高功率搅拌器搅拌特别是正硅酸四甲基酯 (TMOS) 形式的正硅酸酯分散体，并将该正硅酸酯水解为纳米级初始颗粒。若要将 SiO_2 与其他金属氧化物的混合氧化物转变为纳米级初始颗粒，则就要对该方法进行改进。该过程中优选将金属盐的尤其水溶液或分散体混入到正硅酸酯的尤其水分散体或溶液中以形成 SiO_2 和其他金属氧化物的混合氧化物，接着用高功率搅拌器搅拌该水性混合物，并将其中所含有的正硅酸酯水解为纳米级初始颗粒。优选非离子的分散剂。作为特别的实例可以提及的是商业产品 Tissocyl RLB 形式的醇乙氧基化物，其中应特别要有利于正硅酸酯的分散体或溶液的均匀性。在调整分散剂用量时以专业技术人员的方式进行。通常，分散剂的用量在约 0.2g/l 至 2g/l，特别优选约 0.4g/l 至 0.8g/l 的范围内。

本发明的方法可以在室温或约 20℃ 的温度下，但也可以在更高温度，例如不超过约 40℃ 的温度下进行。在产生纳米级初始颗粒的反应介质中，必须要调节合适的水解条件。这可以例如通过引入合适的催化剂而实现。这里所指的可以是稀释的酸，特别是稀释的盐酸。在将要水解的分散体中，优选的稀释盐酸的浓度范围为约 0.5 至 0.001N，特别是在约 0.008 至 0.015N。

上述抽象的方法教导可以多方面来设计：已证明特别有益的是使用具有高剪切功率的高功率搅拌机，例如 Ultra-Turrax-仪 (Janke & Kunkel GmbH 公司销售)。这种高功率搅拌机的特别的优点是可以将反应介质完全均化。令人惊奇地发现，纳米级初始颗粒的颗粒尺寸可以通过改变本发明抽象教导的方法的各个参数来多方面控制。本发明方法也提供了以下的特殊优点，即其可以容易地控制所要设法达到的和在特定情况下理想的纳米级初始颗粒的平均颗粒尺寸。因此，可以通过改变正硅酸酯，特别是正硅酸四甲基酯的浓度，通过改变所使用以构成混合氧化物的金属盐的浓

度，反应试剂的溶剂的浓度以及通过选择溶剂来理想的控制平均颗粒尺寸，但是必须存在水以引发水解。其中用以如下将要详细论述的进一步进行控制的水性介质也可以含有各种不同的其他有机溶剂，特别是醇，如特别是甲醇和/或乙醇。

因此，特别有益的控制在于选择各个构成反应介质的液相的溶剂或分散剂。如果这里例如只是采用水，则在本发明的1至2000nm的颗粒尺寸范围内可以调节到较高的例如40至500nm的平均颗粒尺寸。若采用特别是甲醇和/或乙醇形式的醇作为分散剂，则平均颗粒尺寸可以大幅下降，例如在约1至500nm的范围内，特别是约1至10nm。平均值可以特别通过调节所述的醇与水的混合而实现。一个特别有益的控制途径是改变将要水解的分散液中正硅酸酯，特别是正硅酸四甲基酯的浓度。特别有益的范围是约0.5至5重量%，特别是约0.5至2重量%，从而调节到需要的40至500nm，特别是100至150nm的较低平均颗粒尺寸。

另一有关基于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的纳米级初始颗粒的控制途径是，有目的地调节铝盐在将要水解的分散液中的浓度。这里特别有益的是使待水解的反应介质含有其量为相对于正硅酸酯的量10至30摩尔%、特别是15至25摩尔%的铝盐，特别是硫酸铝。原则上，铝盐的各初始分散体同样也可以是已经根据这种要求而调节的。

当上面提及水解时，则如本发明的实际运用所表明的那样，不必是完全进行的水解。个别情况下，水解只是部分进行即已足够获得理想的效果，以制得例如颗粒尺寸为约80至120、特别是约95至105nm的基于 SiO_2 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的纳米级颗粒，这对于织物整理中的应用是有益的。

以本发明的方法教导也能制得在所述1至2000nm范围内的各个理想的颗粒尺寸。上面已经论述了各种能够在此改变以进行控制的参数。此处，特别地选择溶剂和调节特殊的pH值是有特别意义的。pH值通常应在约3至5、特别是约4.5至5之间。

本发明的纳米级初始颗粒的特别价值在于，以此能够特别简便地对亲水的织物材料进行亲水涂覆。这种涂覆能以特别简便的方式进行。这样将纳米级初始颗粒导入还原介质（水、醇和/或特别是水/醇混合物）中。涂覆分散体中TMOS的浓度并不重要。浓度有利地为约0.5至约5重量%，特别是约0.5至2重量%。这不取决于不重要的涂覆分散体的浓度。对于

纳米级初始颗粒，将它们引到待处理的纺织材料上或以其浸渍纺织材料。接着是挤压，这可采用浸轧机 (Foulard) 进行。例如，可以在 $0.15\text{kp}/\text{cm}^2$ 压力和约 $1\text{m}/\text{min}$ 的速度下进行挤压。然后是干燥，这可以例如采用常规的干燥箱在 80°C 下进行 20 分钟。

本发明的用途教导中所引述的纺织材料是多种多样的。这里可以指的是丝、纤维、纱线、编织物、针织物和/或非织造织物 (Vliese)，它们都施以亲水涂层。纺织材料可以例如由聚合物材料或玻璃材料组成。若它们以有机聚合物的形式存在，则优选指的是聚酯、聚烯烃，特别是乙烯和/或丙烯的均聚物或共聚物，卤化聚烯烃，特别是 PCV，聚丙烯酸衍生物(PAN) 和聚酰胺。通过本发明的处理，所述纺织材料得到极高的亲水性。这可通过多种测量方法得以证实，例如根据水滴接触角测量法和液体透过时间试验 (Liquid Strike Through Time Test)。由聚丙烯制成的亲水化非织造织物的特别的优点表现在，其中的接触角相比于未亲水化的非织造织物从 120° 下降到 60° 。而对于聚丙烯织物，则从 117° 降低到 48° 。在可测的聚丙烯非织造织物上，特殊的亲水程度证实，在液体透过时间试验中，亲水化的聚丙烯非织造织物在小于 3 秒钟的时间后就能被试验液体所润湿。

亲水涂层可以毫无困难地根据专业过程来构造。并且，如上所述的，优选直接在制备了纳米级颗粒之后以其原位的状态引入反应介质。令人惊奇地发现，形成的亲水化涂层可以极薄，例如以颗粒直径的厚度。亲水化作用也完全充分。亲水化的材料有很好的适合性。例如，在使用婴儿尿布的情况中还将超吸收剂，就好像结合在组件中，结合入这种亲水化的材料中。此时进行的涂覆对于例如聚丙烯有着如下优点，即其在皮肤上感觉良好，吸湿并且湿气又可以通过聚丙烯向外良好地释放。虽然亲水涂层可以吸一些湿，但是立即释放湿气。因此，在尿布内也就存在着所谓的“超吸收剂”。相应的，对于内裤衬垫和类似物也是如此。也特别有利的是在运动服装领域中实施本发明。那里，也能给穿着者传递舒适的感觉，其中如愿地并不将出汗带来的湿气累积起来而是将其向外排出。通过上述的对疏水的纺织材料进行亲水化涂覆，由此而获得在运动、医疗和卫生领域内具有特殊价值的产品。

现已令人惊奇的发现，以前述方式设置有亲水涂层的疏水纺织材料可适于各种有益的进一步使用。例如，存在着必须具有更高疏水性的纺织材料。这首先通过在疏水纺织材料上涂覆例如氟化烃而获得。这些材料较贵

并且不会导致所期望的高疏水化度。现已惊奇的发现,当根据本发明对疏水的纺织材料进行亲水化并在亲水中间层上涂覆已知的疏水涂层时,即能获得特别有益的性能。因此,相比于那些其中不存在亲水中间层的纺织材料,在拒醇和油方面能获得改善。另外,昂贵的疏水化材料的量也能明显减少,同时又不会损害所要达到的效果。对于氟化化合物,特别是氟碳树脂来说特别如此,其中可以明显减少氟化化合物的涂覆量。亲水化层的涂覆按专业技术人员的方式进行。因此,这里可以进行一种两步法,即首先以已描述过的方法进行亲水化处理,然后在其上涂布疏水层。有关疏水化纺织材料的详细内容可以从以下实施例获悉。结果是,通过例如采用氟碳树脂进行化学疏水后处理,得到特别有益的疏水化的纺织材料,所述材料表现出所要求的拒醇和拒油的效果,而且也表现出拒污效果。这些效果表现出对纳米级初始颗粒的颗粒尺寸的依赖性,这一点可由下表1得出。

本发明的纳米级初始颗粒的一个特别有益用途是,在纺织材料的上述亲水涂层上进行抗微生物的整理。这里特别指的是抗菌的整理,尽管原则上只要合理,也可以例如考虑抗真菌的整理。优选通过阳离子化合物,特别是通过季铵盐来实现抗微生物的整理,特别优选通过氯化苯甲烃铵(Benzalkoniumchlorid)(烷基苄基二甲基氯化铵),其中作为具有长烷基链的季铵盐,优选是在烷基链中具有12至18个碳原子的那些。特别优选采用聚六亚甲基双胍酰亚胺或壳聚糖形式的抗微生物物质,特别优选水溶性壳聚糖低聚物的形式。

结果是本发明具有多方面的优点,这些优点已经在上面提及。另外,本发明的亲水化材料在可染色性、穿戴舒适性和可去污性(Abschmutzbarkeit)方面都表现出了改善。另外,静电荷也有利地减少。

以下将根据实施例进一步阐述本发明。这里涉及的是制备本发明的纳米级初始颗粒的实施例以及亲水化纺织材料以及亲水化作用和接着疏水化的实施例。

实施例1(制备纳米级颗粒)

向蒸馏水中加入1重量%的TMOS(正硅酸四甲基酯)。考虑到后期的应用,TMOS的量取决于纺织材料的重量和吸液率,从而获得最佳效果。在所得的分散体中加入一滴非离子分散剂(化学名称:脂肪醇乙氧基化物;商品名Tissocyl RLB, Zschimmer & Schwarz公司销售),从而得到均匀

的分散体并得到很小的纳米级初始颗粒。接着，向蒸馏水中加入相对于所用正硅酸酯量 20 摩尔%的硫酸铝。将首先采用 TMOS 制得的分散体 0.125 重量份与 0.625 重量份的第二分散体混合。这一过程在高功率分散仪中进行，其商品名 Ultra-Turrax, Janke & Kunkel GmbH 公司销售。混合过程持续约 20 秒。

以 Zetasizer N. S. 测量所制得的分散体，从而检测颗粒尺寸分布。分散体稳定 24 小时之久。混合氧化物 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的平均颗粒尺寸为约 120nm。从水分散液中取出两滴加入到玻璃载片上。室温下进行干燥 120h。接着进行 REM 检测。该过程中确定 500nm 范围内的球形以及部分聚集的颗粒。平均颗粒尺寸为 120nm。

根据其他试验发现，可以控制范围在 10nm 至 $2\mu\text{m}$ 内的颗粒尺寸，这取决于 TMOS 的浓度，但也取决于各所选的溶液介质。若采用甲醇和/或乙醇形式的醇，则在如上的相同方法过程中可以获得 1 至 10nm 的初始颗粒的平均颗粒尺寸，而在 TMOS 浓度超过 3 重量%时颗粒在 1 至 $2\mu\text{m}$ 的微米范围内。分散体在 6 小时之后会转变为稠液状胶体。

采用乙醇（100%）作为分散剂进行另一试验。该过程中在一个 Ultra-Turrax 仪中强烈搅拌下混合 6 重量%的 TMOS，直至形成均匀混合物。然后缓慢滴加 10ml 0.01 NHCl（作为催化剂）。进一步强烈搅拌一小时的长。所得的醇分散体是长期稳定的并且在室温下 30 天后也不发生变化。平均颗粒尺寸为约 10nm。尺寸分布是均匀的。

根据不同的制备方法，由 1 重量%TMOS、以其计的 20 摩尔%的硫酸铝和 1 至 2 滴非离子分散剂制成的分散体会形成具有均匀颗粒尺寸分布且一天及更多天稳定的纳米级颗粒（约 100nm）。醇和/或水性分散体是弱酸性的，特别是其 pH 值范围为 4.5 至 5.0。采用仪器“Zetasizer”（Malvern Instruments 公司销售）测量 Zeta 电位，从而确定初始颗粒的带电状态。其中确定，由 1 重量%TMOS、以其计的 20 摩尔%的硫酸盐和 1 至 2 滴非离子分散剂制成的纳米级初始颗粒具有负电荷。

若将前面所述的一种分散体在 -50°C 下冻干 24 小时之久，则得到白色的细粉末。为检测混合氧化物 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 情况下纳米级初始颗粒的各结合情况（Bindungsverhaeltnis），利用固体-NMR-光谱对其进行分析。检测结果显示，TMOS 和硫酸铝的水解导致-Si-O-Al-网络，其可通过所谓的 Q-

基团[Q⁴(2Al)]和[Q⁴(1Al)]来形成。

迄今已来的检测结果表明，基于 SiO₂ 或 SiO₂/Al₂O₃ 且颗粒尺寸为 100nm 的纳米级颗粒在涂覆纺织材料时是特别适合的。当颗粒尺寸低于 100nm 时，则在某些情况下可能不会有拒斥效果。AFM-照相表明，纳米级颗粒沉降到粗糙的纤维表面（深孔）上。这便如其后的图 4 中所示的那样。若纳米级颗粒具有超过 500nm 的直径，则纺织物表现出硬质的手感，该感觉可能会有妨碍，但是在某些情况下却并非一定有妨碍。

检测纳米级颗粒 SiO₂ 或 SiO₂/Al₂O₃(约 100nm)。

1.Zeta 电位的测量

采用“Malvern Instruments”公司的仪器 Zetasizer ZS 来检测具有浓度为 0.5 至 2 重量% TMOS 和 10 至 30 摩尔% Al₂(SO₄)₃，相对于 TMOS 量，0.2g/l 至 0.8g/l 的非离子分散剂的水性分散体（弱酸性 pH=4.5-5.0）。计算 Zeta 电位以得到纳米级初始颗粒的带电状态。结果表明，纳米级颗粒具有 -8mV 的负电荷，而含 SiO₂ 的分散体在不添加硫酸铝情况下具有 -100mV 的负电荷。下表列出了文献值：

表 1（根据 Kanamari 得到的 Zeta 电位）

纤维物质 [mV]	Zeta 电位 [mV]
CO	54,00-30,20
CO, mer.	74,00-24,40
CV	16,60-3,20
PAN	59,9-23,46
PES	81,52-58,20
PVC	48,00-51,40
玻璃纤维	41,10-35,19

说明：数据来源（H.F. Rouette “Lexikon für Textilveredelung”，Springer 出版社，柏林，出版年份 1995，2670 至 2671 页）

2. 固体-NMR-谱

其中，在 -55℃ 下将前述分散体冻干 24 小时之久。得到白色的细粉末。为检测纳米颗粒的结合情况，采用固体-NMR-谱对其分析。检测结果表明，硫酸铝的 TMOS 的水解会导致形成 -Si-O-Al- 网络，其可由 Q-基团[Q⁴(2Al)]

和 $[Q^4(1A)]$ 来描述。

实施例 2 (纺织材料的亲水化)

在浸轧机上如下所述将含 SiO_2 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (颗粒尺寸: 100nm) 的分散体涂布在各种纺织材料上并对其亲水化:

首先制备浓度为 0.5 至 2 重量%的 SiO_2 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分散体。室温下 (20°C) 用该分散体浸渍纺织材料。接着在 $0.15\text{kp}/\text{cm}^2$ 压力以及 $1\text{m}/\text{min}$ 的速度下在浸轧机上进行挤压。 80°C 下在干燥箱中干燥 20 分钟。

在以下还要描述的纺织材料亲水化作用之后, 测量接触角和液体透过时间。所得结果表明, 涂覆以纳米级颗粒 (SiO_2 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 的纺织材料具有非常好的亲水性。

采用仪器 FIBRO DAT (动态吸收和接触角测试器) 进行接触角测量。在下表 2 中列出了接触角测量结果。

表 2 (接触角测量)

纺织材料	接触角 $[\circ]$		
	0.1秒之后	0.5秒之后	10秒之后
PP非织造织物 ($52\text{g}/\text{m}^2$)			
未经处理	128,1	127,1	125,4
等离子体处理 (O_2 ; 80 Pa.; 60 秒)	120,6	120,4	120,1
SiO_2 - 颗粒 (约 100 nm)	114,4	80,8	-*
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - 颗粒 (约 100nm)	106,6	80,1	-*
PP织物 ($128\text{g}/\text{m}^2$)			
未经处理	117,8	118,0	117,9
等离子体处理 (O_2 ; 80 Pa.; 60 秒)	88,8	87,6	86,3
SiO_2 - 颗粒 (约 100nm)	106,4	105,8	50,2
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - 颗粒 (约 100nm)	108,0	107,6	48,8
PES 织物 ($106\text{g}/\text{m}^2$)			
未经处理	78,7	62,9	46,8
SiO_2 - 颗粒 (约 100nm)	67,4	43,5	-*
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - 颗粒 (约 100nm)	60,6	53,6	-*

说明: *完全润湿

由其可知, 涂覆的纺织材料的亲水性越好, 则接触角越小。

液体透过时间试验的检测结果: 用纳米级颗粒 (SiO_2 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 涂布聚丙烯非织造织物 ($20\text{g}/\text{m}^2$) 和聚丙烯非织造织物 ($52\text{g}/\text{m}^2$) (两者皆为市售非织造织物), 从而测试亲水性。为此, 根据 CEL-标准 014 (ISO 9073-8 的教导) 进行液体透过时间试验。关于特征“持久亲水”, 以以下

要求为基础：第1次透过时间<3秒：亲水化的纺织材料在3s内润湿表示非常好的亲水性；第2次透过时间<5秒：非常好的亲水性；第3-5次透过时间<5秒：非常好的亲水性（重复第二次穿透的过程，但是不更换滤纸）。

表3（液体透过时间试验）

20g/m ² PP非织造织物, 涂覆以 SiO ₂					
第1次透过时间[秒]	第2次透过时间[秒]	第3次透过时间[秒]	第4次透过时间[秒]	第5次透过时间[秒]	再次润湿(g)
-	2,08	3,21	3,21	3,01	1,42
1,41	2,56	2,35	2,50	2,78	4,53
1,37	2,45	2,50	2,45	2,52	0,89
1,32	2,55	2,53	2,47	2,38	1,27
1,45	2,70	2,83	2,73	2,24	1,34
1,39	2,42	2,50	2,26	2,28	1,28
1,39	2,57	2,55	2,54	2,48	1,24

20g/m ² PP非织造织物, 涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃					
第1次透过时间[秒]	第2次透过时间[秒]	第3次透过时间[秒]	第4次透过时间[秒]	第5次透过时间[秒]	再次润湿(g)
1,61	2,95	2,87	2,82	2,87	0,60
1,74	2,82	3,00	2,72	3,01	0,55
1,64	2,47	2,83	4,46	2,52	1,01
1,67	2,62	2,88	2,62	2,90	1,19
1,59	2,57	2,66	2,90	2,71	1,07
2,12	3,33	3,29	3,11	2,82	1,73
1,73	2,79	2,92	2,77	2,81	1,03

根据液体透过时间试验的检测结果表明，涂布以纳米颗粒（SiO₂ 或 SiO₂/Al₂O₃）的聚丙烯非织造织物(20g/m²)具有小于3秒的第一次液体透过时间。

表4（液体透过时间试验）

52 g/m ² PP 非织造织物, 涂覆以 SiO ₂					
第1次透过 时间[秒]	第2次透过 时间[秒]	第3次透过 时间[秒]	第4次透过 时间[秒]	第5次透过 时间[秒]	再次润湿 (g)
4,18	4,21	4,54	4,17	3,58	2,00
4,37	4,10	3,98	3,14	2,94	2,50
4,72	3,66	3,94	3,26	2,79	2,48
4,76	4,07	3,60	3,23	3,12	2,33
5,05	4,21	3,99	3,56	3,22	2,83
4,62	4,05	4,01	3,47	3,13	2,43

52 g/m ² PP 非织造织物, 涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃					
第1次透过 时间[秒]	第2次透过 时间[秒]	第3次透过 时间[秒]	第4次透过 时间[秒]	第5次透过 时间[秒]	再次润湿 (g)
4,08	5,07	4,39	3,94	3,34	4,75
3,27	3,93	4,09	3,32	2,88	3,12
2,87	3,89	3,74	3,15	2,58	3,11
3,69	4,30	4,28	3,69	3,02	2,69
3,28	4,13	3,82	3,64	3,09	2,32
3,44	4,26	4,06	3,55	2,98	3,20

尽管聚丙烯非织造织物(52g/m²)较厚,但是纺织材料在第2次液体透过和第3次液体透过中也能在5秒内润湿。

最后,以纳米级颗粒(SiO₂或SiO₂/Al₂O₃)涂布聚丙烯非织造织物(16g/m²),以测试亲水性。为此,再次根据CEL-标准014(根据ISO 9073-8的教导)进行液体透过时间试验。这里也表现出了值得期望的高亲水性。

实施例3(纺织材料的疏水化)

这里涉及到的是以纳米级颗粒(SiO₂或SiO₂/Al₂O₃)涂覆纺织材料并接着对所述材料进行疏水化的化学后处理的组合。因此,首先在纺织材料的表面上构造亲水化涂层。以下表明,需要的疏水化试剂且特别是氟碳树脂量非常少。优选根据两步法进行疏水化。因此,首先要制备纳米级颗粒(颗粒尺寸为约100nm的SiO₂或SiO₂/Al₂O₃),然后涂覆并在80℃下干燥20分钟。接着,采用浸轧机如下所述地将市售的氟碳树脂涂覆在纺织材料上。用具有以下组成的分散体浸渍纺织亲水材料:0.5-2重量% TMOS; 10至30摩尔%的硫酸铝,相对于TMOS的量计,和0.2g/l至0.4g/l的非离子分散剂。

接着在0.35kp/cm²压力以及1m/min的速度下在浸轧机上进行挤压。

接着，于 130℃下在干燥箱中干燥 3 分钟。

其后所示的检测结果表明，作为氟碳树脂添加剂，聚酯(PES-织物)上 10g/l 的氟碳树脂（30%氟的活性含量）和聚丙烯非织造织物/织物上 17g/l 的氟碳树脂即足够与本发明的纳米级颗粒（颗粒尺寸为 100nm 的 SiO_2 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）相组合而获得很好的疏水和疏油性能。以所述的两步法处理的纺织材料表明，聚酯(PES)-织物($103\text{g}/\text{m}^2$)上的接触角从 43.5° 提高到 128° ，而在聚丙烯(PP)-非织造织物($52\text{g}/\text{m}^2$)上则从 88° 提高到 130° 。

在本发明范畴内，对于纳米级颗粒电荷状态的 Zeta 电位测量具有很重要意义。测量得出，根据本发明的纳米级初始颗粒具有例如采用 SiO_2 情况下的 -100mV 电荷和采用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 情况下的 -8mV 的电荷，而氟碳树脂分散体的颗粒带有正电荷。与此有关的内容可参见附图 4。带正电的纺织材料、带负电的涂层和又带正电的氟碳树脂材料构成的组合能够得到非常好的粘结并且带来对于水、油、污渍和醇的非常好的排斥效果。相应的数据列于表 5 中。

图 2 还如下说明：由此得到的检测结果来源于工业研究所的检测。在未涂覆的纤维表面上存在深孔。所述深孔在涂布纳米级颗粒之后被覆盖并且形成了精细结构化的纤维表面（两种不同的纤维表面 a 和 b）。

表 5（拒醇和拒油试验）

52 g/m ² 市售的PP非织造织物		
非织造织物样品	拒醇性测试 根据IST80.1(01)	拒油性测试 根据DIN EN ISO 14419
首先涂覆以 SiO ₂ , 继之以 FC (17 g/l)*	10 (非常好)	8 (非常好)
首先涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 继之以 FC (17 g/l)	10 (非常好)	8 (非常好)
仅涂覆 FC (17 g/l)	2 (非常差)	1 (非常差)
首先涂覆以 SiO ₂ , 继之以 6% Rucostar **	10 (非常好)	6 (令人满意)
首先涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 继之以 6% Rucostar	10 (非常好)	6 (令人满意)
仅涂覆 6% Rucostar	4-5 (足够)	1 (非常差)
首先涂覆以 SiO ₂ , 继之以 2% Rucostar ***	8-9 (好)	4-6 (足够)
首先涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 继之以 2% Rucostar	8-9 (好)	4-6 (足够)
仅涂覆 2% Rucostar	4 (足够)	1 (非常差)

20 g/m ² PP 市售的PP非织造织物		
首先涂覆以 SiO ₂ , 继之以 17 g/l FC	10 (非常好)	8 (非常好)
首先涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 继之以 17 g/l FC	10 (非常好)	8 (非常好)
仅涂覆 FC (17 g/l)	6 (足够)	1 (非常差)
16 g/m ² 市售的PP纺粘型非织造织物		
首先涂覆以 SiO ₂ , 继之以 7 g/l FC	10 (非常好)	8 (非常好)
首先涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 继之以 7 g/l FC	10 (非常好)	8 (非常好)
仅涂覆 7 g/l FC	8 (中等)	1 (非常差)

说明: *市售的氟碳树脂分散体 (30%活性含量)

**在烃基体中具有聚合的、高度支化的树枝体的氟碳树脂, 阳离子活性

***氟碳聚合物, 阳离子活性

在疏水化方面进行其他试验：首先以纳米级的 SiO_2 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒涂覆两种 PP 非织造织物 ($20\text{g}/\text{m}^2$ 和 $52\text{g}/\text{m}^2$) 并接着用 FC 涂覆，以测试疏水性。其中，采用 TEXTEST (根据 EDEANA 120.1-80) 的水密封测试仪来进行水柱试验与拒油和拒醇测试。

表 6 (采用 TEXTEST 的水密封测试仪的水柱)
($20\text{g}/\text{m}^2$ PP-非织造织物)

首先涂覆以 SiO_2 , 继之以 17 g/l FC	首先涂覆以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 继之以 17 g/l FC	仅涂覆 17 g/l FC
5,0 (mbar)	6,0 (mbar)	7,5 (mbar)
5,0 (mbar)	6,5 (mbar)	5,0 (mbar)
6,0 (mbar)	6,5 (mbar)	6,0 (mbar)
6,0 (mbar)	6,5 (mbar)	5,0 (mbar)
-	6,5 (mbar)	6,0 (mbar)
-	5,5 (mbar)	5,5 (mbar)
5,6 (mbar)	6,3 (mbar)	5,8 (mbar)

表 7 (有关拒醇和拒油的试验)
($20\text{g}/\text{m}^2$ PP-非织造织物)

20g/m ² PP-非织造织物		
非织造织物样品	拒醇性测试 根据 IST80.1 (01)	拒油性测试 根据 DIN EN ISO 14419
首先涂覆以 SiO_2 , 继之以 17 g/l FC	10 (非常好)	8 (非常好)
首先涂覆以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 继之以 17 g/l FC	10 (非常好)	8 (非常好)
仅涂覆 17 g/l FC	6	1 (非常差)

说明：应用本发明的两步法

表 8 (采用水密封测试仪 TEXTEST 测量水柱)
($52\text{g}/\text{m}^2$ PP-非织造织物)

首先涂覆以 SiO ₂ , 继之以17 g/l FC			首先涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 继之以 17 g/l FC			仅涂覆 17 g/l FC		
1. Tr. [mbar]	2. Tr. [mbar]	3. Tr. [mbar]	1. Tr. [mbar]	2. Tr. [mbar]	3. Tr. [mbar]	1. Tr. [mbar]	2.Tr. [mbar]	3.Tr. [mbar]
35,0	36,5	37,0	18,0	20,5	22,5	12,0	12,5	40,5
<17	<17	<17	20,0	23,5	23,5	12,0	12,0	16,0
30,0	32,0	35,0	22,0	24,5	24,5	41,5	59,0	68,0
<28	<28	<28	18,0	24,5	24,5	53,0	55,0	64,5
40,0	41,5	41,5	23,5	23,0	23,0	53,0	60,0	66,0
33,5	34,0	36,0	21,0	22,0	22,0	57,0	70,5	74,0
37,6			23,3			54,8		

表 9 (有关拒醇和拒油性的试验)

(52g/m² PP-非织造织物)

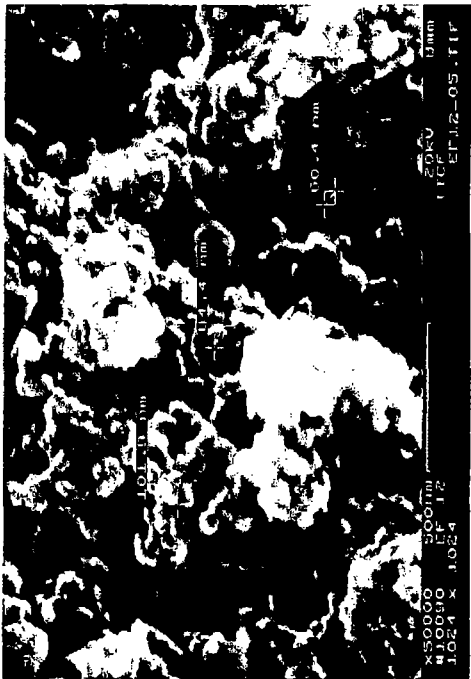
非织造织物样品	拒醇性测试 根据IST80.1(01)	拒油性测试 根据DIN EN ISO 14419
首先涂覆以 SiO ₂ , 继之以 17 g/l FC	10 (非常好)	8 (非常好)
首先涂覆以 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 继之以 17 g/l FC	10 (非常好)	8 (非常好)
仅涂覆 17 g/l FC	2 (非常差)	1 (非常差)

说明：根据本发明的两步法处理

表10 (颗粒尺寸对纺织材料的影响)
(测试拒水、拒油和拒醇性的效果)

试验规范	PP-非织造织物 (52 g/m ²)				PES-织物 (106 g/m ²)			
	首先涂覆以纳米级颗粒，继之以 17 g/l				首先涂覆以纳米级颗粒，继之以 10 g/l			
	10nm SiO ₂	147nm SiO ₂	118nm SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2700 nm * SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10nm SiO ₂	147nm SiO ₂	118nm SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2700 nm * SiO ₂ /Al ₂ O ₃
拒水性， 根据DIN EN 24920	4 好	5 非常好	5 非常好	4-5 好	2 差	4 好	5 非常好	5 非常好
拒油性， 根据IST 80.1 (01)	2 差	10 非常好	10 非常好	1 非常差	5 足够	8-9 好	10 非常好	9 好
拒油性，根据 DIN EN ISO 14419	1 非常差	8 非常好	8 非常好	1 非常差	2-3 差	6-7 好	8 非常好	6-7 好

*-织物上有硬质手感



1重量-% TMOS; 20摩尔% $Al_2(SO_4)_3$ 和一滴分散剂 (20°C; 120 h; 玻璃载体)



图 1 (颗粒尺寸对分散体浓度的依赖性)

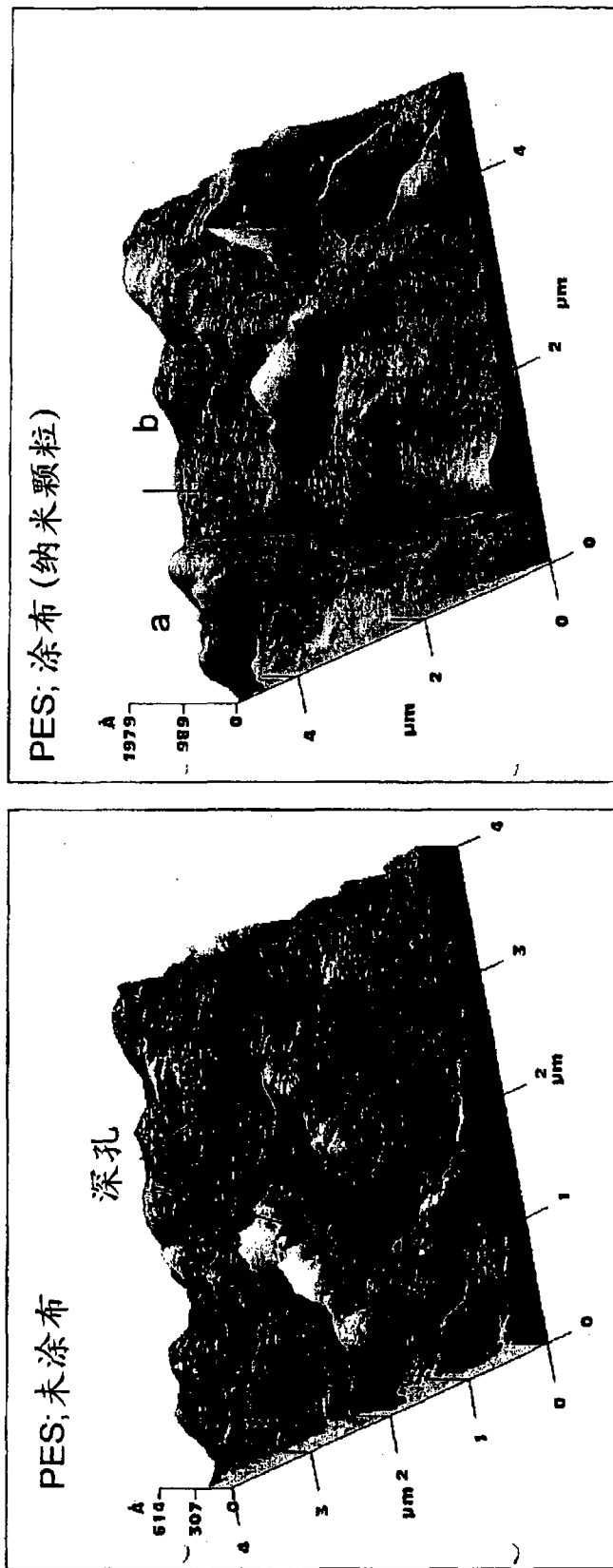


图 2 (利用AFM研究)