

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 246922 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438196**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.19 BUP 51/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.31 WUP 13/2025**

(51) MKP:

**C09K 11/82** (2006.01)

**C09K 11/78** (2006.01)

**D03D 15/208** (2021.01)

**D01F 1/02** (2006.01)

**D01F 2/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGATA SZCZESZAK, Skórzewo, PL**

**NINA KACZOROWSKA, Góra, PL**

**MAŁGORZATA SKWIERCZYŃSKA, Poznań, PL**

**EMILIA ŚMIECHOWICZ, Zgierz, PL**

**ALEKSANDRA ERDMAN, Rąbień, PL**

**PIOTR KULPIŃSKI, Łódź, PL**

**KONRAD OLEJNIK, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Matkowska-Peszko,  
Poznań, PL**

(54) Tytuł:

**Luminescencyjny tkany wyrób płaski zbudowany z modyfikowanych luminescencyjnych włókien celulozowych i sposób jego wytwarzania oraz zastosowania do zabezpieczania odzieży**

**PL 246922 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest luminescencyjny tkany wyrób płaski zbudowany z modyfikowanych luminescencyjnych włókien celulozowych i sposób jego wytwarzania oraz zastosowania do zabezpieczania odzieży, galanterii, tekstyliów, metek.

Tkanina luminescencyjna to taka, której strukturę tworzą luminescencyjne włókna celulozowe typu Lyocell, których właściwości luminescencyjne pochodzą od umieszczonych wewnątrz i na powierzchni włókna nanocząstek luminescencyjnych. Nanocząstki luminescencyjne to nieorganiczne związki chemiczne zbudowane z krystalitów o rozmiarze nie większym niż 100 nm. Charakteryzują się strukturą o wysokiej krystaliczności oraz jednorodności oraz emisją światła z zakresu widzialnego o różnej barwie, pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem elektromagnetycznym zarówno z zakresu ultrafioletu jak i bliskiej podczerwieni. W ich skład wchodzi matryca nieorganiczna – związek chemiczny nieposiadający właściwości luminescencyjnych, który domieszkowany jest jonami lantanowców,  $\text{Ln}^{3+}$ , które wykazują zjawisko luminescencji.

Wanadany pierwiastków ziem rzadkich (PZRz), np.  $\text{GdVO}_4$ ,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{LaVO}_4$  są dobrymi nieorganicznymi matrycami do domieszkowania jonami lantanowców w szerokim zakresie ich stężeń. Materiały te charakteryzują się stabilnością chemiczną oraz termiczną, słabą rozpuszczalnością w wodzie, i jednocześnie zapewniają uzyskanie wysokiej intensywności emisji światła widzialnego pochodzącej od jonów  $\text{Ln}^{3+}$ . Jony emitujące posiadają wyjątkowe właściwości spektroskopowe będące rezultatem przejść elektronowych typu f-f, które odpowiadają za wielobarwną emisję światła widzialnego aktywowaną promieniowaniem ultrafioletowym i z zakresu bliskiej podczerwieni. Efektem tak unikalnych właściwości luminescencyjnych jest szeroki zakres zastosowań związków lantanowców w wyświetlaczach plazmowych (PDP – plasma display panels) czy katodowych (CRT – cathode ray tubes), różnorodnych źródłach światła, laserach, fotowoltaice czy biomedycynie jako znaczniki komórek rakowych czy środki kontrastowe w bioobrazowaniu.

Nanocząstki zbudowane z cząstek o rozmiarze do 100 nm, emitujące światło widzialne o różnej barwie w zależności od zastosowanego promieniowania wzbudzającego (ultrafioletowego lub z zakresu bliskiej podczerwieni) mają ogromne znaczenie. Dzięki swej dwuzakresowości takie nanocząstki mogą być zastosowane w obrębie jednego materiału, bez konieczności stosowania kilku różnych związków, które mogłyby osłabić właściwości mechaniczne materiału lub wygaszać się wzajemnie. Nanomateriały wykazują końcowy efekt przestrajalnej emisji, czyli innego koloru luminescencji dla aktywacji w ultrafiolecie i odmiennego w bliskiej podczerwieni z uwagi na występowanie procesu konwersji energii w dół oraz konwersji energii w górę. Najczęściej spotykanymi układami są te, które wykazują jeden rodzaj procesu konwersji.

Nanomateriały wykazują końcowy efekt przestrajalnej emisji, czyli innego koloru luminescencji dla aktywacji w ultrafiolecie i odmiennego w bliskiej podczerwieni, z uwagi na występowanie procesu konwersji energii w dół oraz konwersji energii w górę. Najczęściej spotykanymi układami są te, które wykazują jeden rodzaj procesu konwersji.

Nanocząstki luminescencyjne wprowadzone (zarówno do wnętrza, jak i na powierzchnię) do innych materiałów, np. włókien celulozowych typu Lyocell wzbogacają ich cechy o właściwości luminescencyjne. Takie włókno może być dalej użyte do wyprzędzenia tkaniny luminescencyjnej.

Znane są różne rodzaje tkanin zbudowanych z włókien zabezpieczających przed podrobieniem.

W patencie EP0608078A1 włókno zabezpieczające jest powleczone modyfikatorem wykazującym zmienność barwy świecenia na skutek zmiany temperatury materiału. Jednakże jedynie powierzchniowe powleczenie włókna nie zapewnia trwałości takiego rozwiązania, w przeciwieństwie do wprowadzenia do masy włókna substancji luminescencyjnej. Ponadto, obserwacja zmiany barwy jest długotrwała i związana z czasem samoistnego obniżania temperatury modyfikowanego włókna.

W patencie CN108505187A tkanina złożona z włókien naturalnych bądź chemicznych wykazuje zjawisko świecenia w sposób wielobarwny, ze względu na zastosowanie nieorganicznych modyfikatorów włókien. Jednakże, uzyskana barwa świecenia związana jest ze zjawiskiem elektroluminescencji, po przyłożeniu zewnętrznego źródła prądu. Ponadto, modyfikator jest obecny na powierzchni włókna, co negatywnie wpływa na trwałość efektu luminescencji, obniżając go.

Luminescencyjny tkany wyrób płaski zbudowany z modyfikowanych luminescencyjnych włókien celulozowych, charakteryzuje się tym, że materiał w swojej strukturze zawiera nanocząstki luminescencyjne wanadanu gadolinu domieszkowane jonami iterbu  $\text{Yb}^{3+}$  w ilości 0,5% do 99,998% korzystnie 20%, tulu  $\text{Tm}^{3+}$  w ilości 0,001% do 5% korzystnie 0,5% oraz europu  $\text{Eu}^{3+}$  od 0,001% do 20% korzystnie 5%.

Sposób jego wytwarzania polega na tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory octanów pierwiastka ziem rzadkich, gadolinu, iterbu, tulu i europu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$  i  $Eu_2O_3$  w stężonym kwasie octowym do uzyskania roztworów o stężeniach 0,5M do 1M, w drugim etapie do wodnej mieszaniny otrzymanych chlorków dodaje się wanadany(V) amonu,  $NH_4VO_3$  rozpuszczonego w wodzie o temp. 60–95°C korzystnie 80°C, w ilości 10–200% korzystnie 25% nadmiaru w stosunku do łącznej ilości moli jonów gadolinu i iterbu, i tulu, i europu, po czym całość miesza się magnetycznie do ujednoczenia mieszaniny w temperaturze roztworu 40–80°C, korzystnie 60°C, a następnie mieszaninę poddaje się procesowi syntezy w reaktorze w warunkach hydrotermalnych, definiowanych temperaturą T z zakresu  $150^\circ C < T < 200^\circ C$ , korzystnie 180°C w czasie t z zakresu  $180 \text{ min} < t < 600 \text{ min}$ , korzystnie 300 min, dalej po zakończeniu procesu syntezy mieszaninę odwirowuje się, a otrzymany osad przemywa kilkakrotnie wodą i na końcu etanolem, po czym osad suszy się w temperaturze pokojowej, dalej wypala się w temperaturze 700–1200°C korzystnie 900°C w czasie 1,5–5 h, korzystnie 3 h, a w trzecim etapie otrzymany osad uciera się do uzyskania nanoproszku – modyfikatora luminescencyjnego, który wprowadza się w ilości od 0,01 do 20% wagowych, korzystnie 2,5% w stosunku do zawartości  $\alpha$ -celulozy we włóknie do 4,995% wagowych rozdrobnionej masy celulozowej z 95% wagowych 50% wodnego roztworu N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO) i 0,005% wagowych stabilizatora estru propylowego kwasu galusowego, a następnie rozpuszcza się celulozę pod obniżonym ciśnieniem 0,016 MPa (0,16 bar), w temperaturze nieprzekraczającej 150°C, korzystnie w 112°C, odbierając jednocześnie nadmiar wody z układu, po czym w czwartym etapie homogeniczny roztwór celulozy – roztwór przedzalniczy przetłacza się przez kanaliki dyszy przedzalniczej z 18 otworami o średnicy od 0,1 do 1 mm, korzystnie 0,4 mm o długości kanalika dyszy od 1 do 10 mm, korzystnie 3,5 mm, skąd następnie przechodzi przez przestrzeń powietrzną o długości równej 1–100 cm, korzystnie 10 cm i w postaci strumyków trafia do wodnej kąpeli zestalającej o temperaturze od 1 do 50°C, korzystnie 20°C, a następnie do wodnej kąpeli płuczącej o temperaturze od 50 do 90°C, korzystnie 80°C, w ostatnim piątym etapie włókna nawija się na cewkę urządzenia odbierającego i wysusza.

Zastosowanie materiału włóknistego modyfikowanego luminescencyjnymi włóknami celulozowymi do zabezpieczania produktów użytkowych, korzystnie odzieży, galanterii, tekstyliów, metek.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- wytworzenie tkaniny, która jest zabezpieczona przed podrobieniem niewidocznymi w świetle widzialnym modyfikowanymi luminescencyjnymi włóknami celulozowymi. Struktura tych włókien jest wzbogacona modyfikatorami luminescencyjnymi, które posiadają właściwości luminescencyjne, czyli emitują barwne światło widzialne, którego dwuzakresowa aktywacja możliwa jest zarówno po naświetleniu promieniowaniem ultrafioletowym (UV) jak i bliskiej podczerwieni (NIR). Ponadto, wraz ze zmianą źródła światła aktywującego luminescencję następuje zmiana barwy emitowanego światła;
- identyfikacja obecności zabezpieczenia następuje dwustopniowo: w pierwszym stopniu, po naświetleniu promieniowaniem możliwa jest obserwacja tzw. „gołym okiem”. Drugi stopień weryfikacji oryginalności zabezpieczenia to jego identyfikacji za pomocą urządzenia odczytującego widmo emisji, które stanowi „wzór” świecenia;
- zjawisko dwuzakresowej aktywacji oraz dwukolorowej emisji światła zachodzi w obrębie jednego modyfikatora luminescencyjnego, dzięki czemu ilość dodawanej do włókna substancji modyfikującej jest niewielka (do 3% masy włókna), co niweluje prawdopodobieństwo zniszczenia włókna, obniżenia jego trwałości mechanicznej, czy odporności na zrywanie, co mogłoby uniemożliwić produkcję tkaniny;
- zjawisko dwuzakresowej aktywacji oraz dwukolorowej emisji światła zachodzi w obrębie jednego modyfikatora luminescencyjnego, co obniża koszty produkcji, gdyż nie trzeba uruchamiać dwóch procesów technologicznych do wyprodukowania modyfikatorów dwukolorowych, aktywowanych pod wpływem dwóch różnych zakresów światła;
- oba rodzaje włókien celulozowych (modyfikowane i niemodyfikowane) są bardzo zbliżone do siebie pod względem koloru, grubości i parametrów mechanicznych, dlatego też w wyrobie (tasiemce) w świetle widzialnym były praktycznie nie do rozróżnienia, a efekt luminescencji pojawia się dopiero po umieszczeniu tasiemki w odpowiednim świetle aktywującym;
- nie jest koniecznym uruchamianie dwóch procesów technologicznych do wyprodukowania modyfikatorów dwukolorowych, aktywowanych pod wpływem dwóch różnych zakresów światła;

- oba rodzaje włókien celulozowych (modyfikowane i niemodyfikowane) są bardzo zbliżone do siebie pod względem koloru, grubości i parametrów mechanicznych, dlatego też w wyrobie (tasiemce) w świetle widzialnym były praktycznie nie do rozróżnienia, a efekt luminescencji pojawia się dopiero po umieszczeniu tasiemki w odpowiednim świetle aktywującym.

Wynalazek uwidocznił na ilustracjach, gdzie fig. 1 przedstawia parametry formowania włókien, fig. 2 przedstawia zdjęcie włókna celulozowe zawierające w swojej strukturze modyfikator luminescencyjny nanokrystaliczny  $GdVO_4$  domieszkowany jonami  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , fig. 3 przedstawia widmo emisji przedstawiające zjawisko luminescencji obserwowane po aktywacji promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni, fig. 4 przedstawia widmo emisji obserwowane poprzez aktywację promieniowaniem z zakresu ultrafioletu, fig. 4 przedstawia zdjęcie tkanego wyrobu płaskiego o wymiarach 2,5 cm szerokości i 23 cm długości, wytworzonego z włókien celulozowych modyfikowanych i niemodyfikowanych, fig. 5 przedstawia zdjęcie włókna celulozowe zawierające w swojej strukturze modyfikator luminescencyjny (nanokrystaliczny  $GdVO_4$  domieszkowany jonami  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ).

Wynalazek ilustruje poniższy przykład:

Przykład

Sposób otrzymywania nanocząstek luminescencyjnych polega na tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory octanów pierwiastka ziem rzadkich, gadolinu, iterbu, tulu i europu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$  i  $Eu_2O_3$  w stężonym kwasie octowym do uzyskania roztworów o stężeniach odpowiednio 0,5M lub 1M (0,1L), 0,5M (0,1L); 1M (0,025L) i 1M (0,025L), w drugim etapie do wodnej mieszaniny otrzymanych octanów dodaje się wanadanu(V) amonu,  $NH_4VO_3$  rozpuszczonego w 30–60 ml korzystnie 45 ml wody o temp. 60–95°C korzystnie 80°C, w ilości 10–200% korzystnie 25% nadmiaru w stosunku do łącznej ilości moli jonów gadolinu, iterbu, tulu i europu, po czym całość miesza się magnetycznie przez 10–30 minut, korzystnie 15 minut, utrzymując temperaturę roztworu 40–80°C korzystnie 60°C, a następnie mieszaninę umieszcza się w reaktorze do syntez w warunkach hydrotermalnych, definiowanych temperaturą  $T$  z zakresu  $150^\circ C < T < 200^\circ C$ , korzystnie  $180^\circ C$  w czasie  $t$  z zakresu  $180 \text{ min} < t < 600 \text{ min}$ , korzystnie 300 min. Po zakończeniu procesu syntezy mieszaninę odwirowuje się, a otrzymany osad przemywa kilkakrotnie wodą i na końcu etanolem, po czym osad suszy się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, korzystnie 80°C, dalej wypala w temperaturach 700–1200°C korzystnie 900°C w atmosferze powietrza i czasie 1,5–5 h, korzystnie 3 h, a w końcowym etapie osad uciera się, aż do uzyskania nanoproszku – modyfikatora luminescencyjnego, ML, używanego dalej do modyfikacji włókien celulozowych typu Lyocell.

Sposób otrzymywania włókien celulozowych typu Lyocell polega na tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się roztwór przędzalniczy z ML (przy zastosowaniu mieszalnika laboratoryjnego marki IKAVISC, który jest wyposażony w płaszcz grzejny oraz dwa poziome mieszadła) w taki sposób, że do 20,7 g rozdrobnionej masy celulozowej świerkowej PLACETAE marki Rayonier®, rozpuszczalnika N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO) – 50% wodnego roztworu NMMO (369,3 g) i 0,0144 g stabilizatora – esteru propylowego kwasu galusowego (Tenox PG) dodaje się 0,5 g ML w postaci proszku, do uzyskania włókna modyfikowanego z udziałem 2,5% ML w stosunku do zawartości  $\alpha$ -celulozy we włóknie. Proces przygotowywania roztworu przędzalniczego czyli rozpuszczania celulozy w NMMO w obecności stabilizatora i ML prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem równym 0,016 MPa (0,16 bar), podnosząc temperaturę procesu od temperatury początkowej równej około 30°C aż do uzyskania temperatury 112°C (czas trwania procesu około 90 min). W trakcie procesu odbiera się odpowiednią ilość wody – rzędu  $150 \pm 5 \text{ cm}^3$ . Zastosowanie takich warunków procesu rozpuszczania pozwala na otrzymanie homogenicznego roztworu przędzalniczego z udziałem 2,5% ML w włóknie. Następnie włókna formuje się metodą sucho-mokrą na przędzarce laboratoryjnej z prędkością 50 m/min. Strumyczki roztworu przędzalniczego po przetłoczeniu przez dyszę (filierę) przędzalniczą z 18 otworami o średnicy 0,4 mm (długość kanałika dyszy 3,5 mm) dostają się do tzw. szczeliny powietrznej (ang. *air gap*) o długości 10 cm. W szczelinie powietrza ma miejsce wstępne uporządkowanie makrocząsteczek w strukturze strumyków. Formowanie strumyczka płynu przędzalniczego w strefie powietrza odbywa się z szybkością 0,3 m/min. Następnie strumyki roztworu wprowadza się do wodnej kąpeli zestalającej o długości 85 cm i temperaturze 20°C, w której zachodzi proces zestalenia włókien i wstępnego wypłukiwania rozpuszczalnika z włókien. Włókna przekierowuje się do wodnej kąpeli płuczącej o długości 80 cm i temperaturze 80°C celem wypłukania z nich resztek rozpuszczalnika. Następnie włókna nawija się na urządzenie odbierające i suszy w temperaturze pokojowej w czasie 12 h. Parametry formowania włókien przedstawia fig. 1.

Sposób wytworzenia luminescencyjnego wyrobu tkanego w postaci tasiemki w pierwszym etapie polega na otrzymaniu znaną metodą włókien celulozowych typu Lyocell tj. ciągłych włókien celulozowych niemodyfikowanych oraz wytworzeniu metodą opisaną powyżej włókien celulozowych zawierających ML. Następnie z włókien celulozowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych ML wytwarza się w znany sposób wiązki składające się z 15 do 100 filamentów. Dalej w znany sposób obu rodzajom włókien nadaje się skręt ochronny, tak aby wiązki włókien niemodyfikowanych posiadały 260 skrętów / 1 m, a wiązki włókien luminescencyjnych 100 skrętów / 1 m. Następnie ze skręconych wiązek włókien przygotowuje się nitki osnowy, w taki sposób, że na 35–45 nitek osnowy trzy wykonane są z włókien modyfikowanych ML, a wątek (14–20 nitek/cm) stanowi nieskręcona nitka wykonana z włókien celulozowych niemodyfikowanych. W ostatnim etapie tkaninę/tasiemkę o splocie płóciennym tka się znaną metodą na krośnie czółenkowym pasmanteryjnym (Saurer, Szwajcaria) z czterema nicielnicami (ramkami tworzącymi przesmyk).

Na fig. 2 uwidoczniiono zdjęcie, które przedstawia włókna celulozowe zawierające w swojej strukturze modyfikator luminescencyjny (nanokrystaliczny  $GdVO_4$  domieszkowany jonami  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ).

Na fig. 3 przedstawiono widmo emisji przedstawiające zjawisko luminescencji obserwowane po aktywacji promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni (długość fali wzbudzenia 975 nm, laser ciągły) dla modyfikatora (nanokrystaliczny  $GdVO_4$  domieszkowany jonami  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ) modyfikowanego włókna, przędzonego ze zróżnicowaną prędkością, tj. 10 m/min i 50 m/min. Na widmie emisji przedstawione są charakterystyczne dla jonów  $Eu^{3+}$  i  $Tm^{3+}$  wąskie i intensywne pasma w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, tj. tu 400–850 nm.

Na fig. 4 przedstawiono widmo emisji obserwowane poprzez aktywację promieniowaniem z zakresu ultrafioletu, długość fali 293 nm, lampa ksenonowa dla modyfikatora domieszkowanego jonami  $Yb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  oraz  $Eu^{3+}$  nanokrystalicznego  $GdVO_4$  modyfikowanego włókna, przędzonego ze zróżnicowaną prędkością, tj. 10 m/min i 50 m/min. Na widmie emisji widać charakterystyczne dla jonu  $Eu^{3+}$  wąskie oraz intensywne pasma emisyjne w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, tj. tu 400–800 nm.

Na fig. 5 przedstawiono zdjęcie tkanego wyrobu płaskiego o wymiarach 2,5 cm szerokości i 23 cm długości, wytworzonego z włókien celulozowych modyfikowanych i niemodyfikowanych (bardzo zbliżonych do siebie pod względem koloru, grubości i parametrów mechanicznych). Ze względu na duże podobieństwo między obydwojema rodzajami włókien, użytymi do utkania wyrobu (tasiemki), w świetle widzialnym są one nie do rozróżnienia. W wyniku oświetlenia tasiemki przy użyciu promieniowania UV (o długości fali 254 nm) i NIR (o długości fali 975 nm) włókna modyfikowane emitują promieniowanie w kolorze czerwonym (wzbudzenie przy użyciu światła UV) i niebieskim (wzbudzenie światłem NIR).

#### **Przykład zastosowania:**

Wytwarzanie metek odzieżowych zawierających włókna celulozowe modyfikowane nanocząstkami luminescencyjnymi  $GdVO_4$  domieszkowane jonami  $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Eu^{3+}$ .

W celu wytworzenia metki do zabezpieczenia przed podrobieniem zawierającej włókna z nanocząstkami luminescencyjnymi, metkę wszywa się w znany sposób do wyrobu odzieżowego. Działając na tak wszytą w odzież metkę promieniowaniem o odpowiedniej długości fali (laser lub lampa ksenonowa), tj. 975 (NIR) lub 293 nm (UV) uzyskuje się emisję włókna (nanocząstek luminescencyjnych) o charakterystycznej barwie niebieskiej pod wpływem NIR oraz czerwonej pod wpływem UV i odpowiedniej intensywności (rejestrowaną za pomocą przenośnego/mobilnego spektrofotometru), zgodną z widmami spektroskopowymi przedstawionymi na fig. 3 i fig. 4.

### **Zastrzeżenia patentowe**

1. Luminescencyjny tkany wyrób płaski zbudowany z modyfikowanych luminescencyjnych włókien celulozowych, **znamienny tym**, że materiał w swojej strukturze zawiera nanocząstki luminescencyjne wanadanu gadolinu  $GdVO_4$  domieszkowane jonami iterbu  $Yb^{3+}$  w ilości 0,5% do 99,998% korzystnie 20%, tulu  $Tm^{3+}$  w ilości 0,001% do 5% korzystnie 0,5% oraz europu  $Eu^{3+}$  od 0,001% do 20% korzystnie 5%.
2. Sposób wytwarzania luminescencyjnie tkanego wyrobu płaskiego określonego zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory octanów pierwiastka ziem rzadkich, gadolinu, iterbu, tulu i europu poprzez roztworzenie tlenków, odpowiednio  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$  i  $Eu_2O_3$  w stężonym kwasie octowym do uzyskania roztworów o stężeniach 0,5M do 1M, w drugim etapie do wodnej mieszaniny otrzymanych octanów dodaje się

wanadanu(V) amonu,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  rozpuszczonego w wodzie o temp. 60–95°C korzystnie 80°C, w ilości 10–200% korzystnie 25% nadmiaru w stosunku do łącznej ilości moli jonów gadolinu i iterbu, i tulu, i europu, po czym całość miesza się magnetycznie do ujednoczenia mieszaniny w temperaturze roztworu 40–80°C korzystnie 60°C, a następnie mieszaninę poddaje się procesowi syntezy w reaktorze w warunkach hydrotermalnych, definiowanych temperaturą T z zakresu  $150^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$ , korzystnie 180°C w czasie t z zakresu  $180 \text{ min} < t < 600 \text{ min}$ , korzystnie 300 min, dalej po zakończeniu procesu syntezy mieszaninę odwirowuje się, a otrzymany osad przemywa kilkakrotnie wodą i na końcu etanolem, po czym osad suszy się w temperaturze pokojowej, dalej wypala się w temperaturze 700–1200°C korzystnie 900°C w czasie 1,5–5 h, korzystnie 3 h, a w trzecim etapie otrzymany osad uciera się do uzyskania nanoproszku – modyfikatora luminescencyjnego, który wprowadza się w ilości od 0,01 do 20% wagowych, korzystnie 2,5% w stosunku do zawartości  $\alpha$ -celulozy we włóknie do 4,995% wagowych rozdrobnionej masy celulozowej z 95% wagowych 50% wodnego roztworu N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO) i 0,005% wagowych stabilizatora (estru propylowego kwasu galusowego), a następnie rozpuszcza się celulozę pod obniżonym ciśnieniem 0,016 MPa (0,16 bar), w temperaturze nieprzekraczającej 150°C, korzystnie w 112°C, odbierając jednocześnie nadmiar wody z układu, po czym w czwartym etapie homogeniczny roztwór celulozy – roztwór przewodniczący przetłacza się przez kanaliki dyszy przewodniczącej z 18 otworami o średnicy od 0,1 do 1 mm, korzystnie 0,4 mm o długości kanałika dyszy od 1 do 10 mm, korzystnie 3,5 mm, skąd następnie przechodzi przez przestrzeń powietrzną o długości równej 1–100 cm, korzystnie 10 cm i w postaci strumyków trafia do wodnej kąpieli zestalającej o temperaturze od 1 do 50°C, korzystnie 20°C, a następnie do wodnej kąpieli płuczącej o temperaturze od 50 do 90°C, korzystnie 80°C, aby w ostatnim piątym etapie włókna nawija się na cewkę urządzenia odbierającego i wysusza.

- Zastosowanie luminescencyjnie tkanego wyrobu płaskiego zbudowanego z modyfikowanych luminescencyjnych włókien celulozowych określonego zastrz. 1 do zabezpieczania produktów użytkowych, korzystnie odzieży i galanterii, tekstyliów, metek.

### Rysunki

Parametr	Wartość
długość kanałika dyszy [mm]	3,5
średnica kanałika dyszy [mm]	0,4
temperatura dyszy przewodniczącej [°C]	115
prędkość w kanałiku dyszy [m/min]	1,0
prędkość odbioru włókien [m/min]	50
długość szczeliny powietrznej [cm]	11
temperatura kąpieli zestalającej [°C]	20

Fig. 1

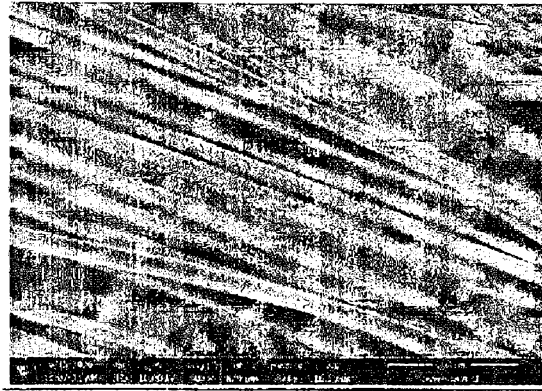


Fig. 2

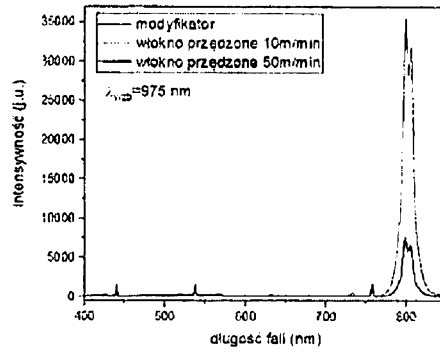


Fig.3

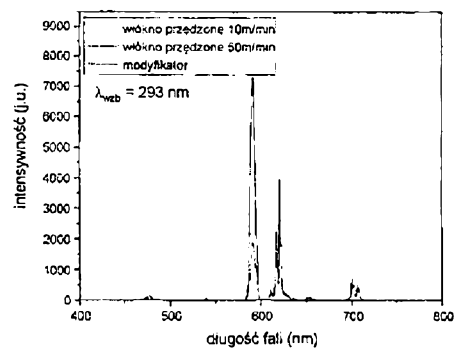


Fig.4

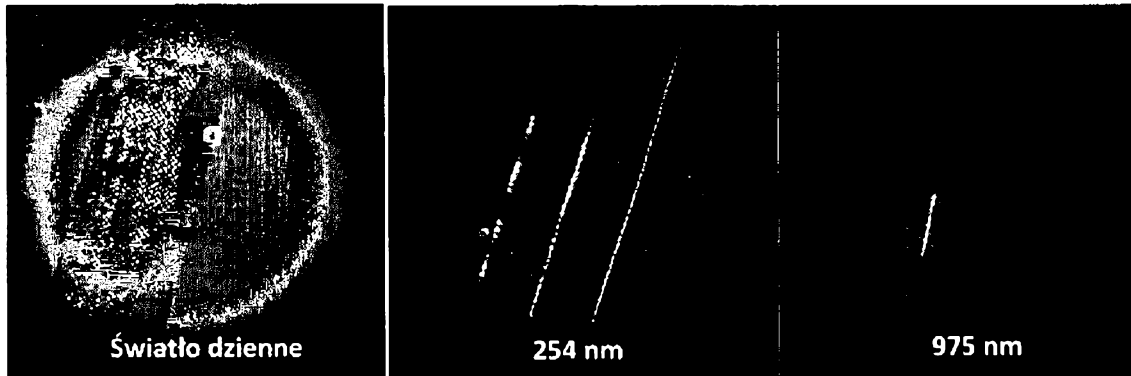


Fig. 5