



## THE METHOD FOR GENERATING SUPERHYDROPHOBIC NANOSTRUCTURE ON TEXTILE SURFACE USING COLD PLASMA

## LA MÉTHODE DE PRODUCTION DE NANOSTRUCTURE SUPERHYDROPHOBE SUR LA SURFACE DES TEXTILES À L'AIDE DU PLASMA FROID

PL 398827 A

Inventors/Inventeurs: Przemysław Makowski - makowskiprzemek@gmail.com, Adam Twardowski, Jacek Tyczkowski, Adam Małachowski, Piotr Pietrowski, Rafał Hrynyk

Plasma is specified as the fourth state. It is defined as a ionized gas in which the concentration of ionized particles is so big that their presence influences the properties of that gas. The composition of plasma is complex, it consists of electrons, ions, radicals, neutral and excited particles, where the number of positive as well as negative charges is the same. Plasma can be divided into high-temperature and low-temperature plasma. Due to technical considerations, low-temperature plasma is the most useful (it is also called "cold plasma" with temperature slightly higher than 300 K). Such plasma can initiate many chemical processes on the surface of various materials.

Le plasma peut être appelé une quatrième état de la matière. On le définit comme un gaz ionisé dans lequel la concentration des molécules ionisées est suffisamment grande pour influencer les propriétés du gaz. La composition du plasma est complexe, elle contient des électrons, ions, radicaux, molécules neutres et excitées, tout en gardant le même nombre de charges positives et négatives. On peut distinguer le plasma à haute et à basse température. Pour des raisons techniques le plasma à basse température et hors équilibre (aussi appelé « plasma froid » ayant une température légèrement supérieure à 300 K). Ce type de plasma peut initier de nombreux procédés chimiques à la surface de matériaux différents.



Modification of textile material in cold plasma  
/La modification d'un textile dans le plasma froid

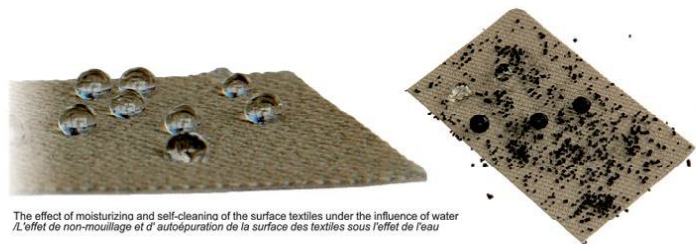
Cold plasma can be generated under decreased pressure, as well as in atmospheric pressure. Both of those of generation are widely used when modifying the surfaces of different materials, e.g. plastics, metals, wood, ceramics, glass, textiles, etc. With the use of cold plasma technique, a surface can be cleaned, nano roughness can be generated on it, or specified function groups can be grafted, e.g. in order to change the hydrophilicity of the surface or improve its adhesive properties. Cold plasma can also be used for setting thin layers of desired properties, e.g. superhydrophobic, piezoelectric, catalytic, anti-corrosion, insulation, etc. layers.

Le plasma froid peut être généré sous une pression réduite ou bien sous pression atmosphérique. Toutes les deux méthodes de génération sont largement utilisées pour modifier la surface de matériaux différents p. ex. des matières plastiques, métaux, bois, céramique, verre, textiles etc. Grâce à la technique du plasma froid on peut nettoyer la surface, y former des nano-rugosités ou bien greffer les groupes fonctionnels définis p. ex. pour modifier l'hydrophilicité de la surface ou améliorer ses propriétés adhésives. Le plasma froid peut être également utilisé à déposer de fines couches aux propriétés requises, p. ex. des couches superhydrophobes, piézo-électriques, catalytiques, anticorrosives, isolantes.

### 1. Description of the invention / Description de l'invention

The subject of the invention is the way of producing, by way of low-pressure and imbalance plasma, the superhydrophobic nano-structure on the surface of textiles intended for specialist clothes, protecting that surface against the permeation of water and giving it the feature of self-cleaning.

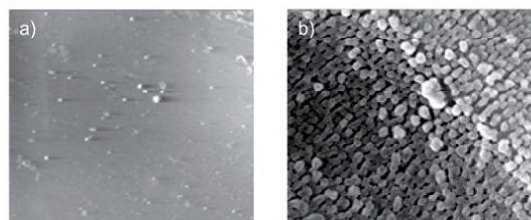
L'invention consiste en une méthode de production, à l'aide d'un plasma à basse pression et hors équilibre, d'une nanostructure superhydrophobe sur la surface des textiles destinés aux vêtements spéciaux, qui la protège contre l'absorption de l'eau et qui lui donne la capacité d'autoépuration.



The effect of moisturizing and self-cleaning of the surface textiles under the influence of water  
/L'effet de non-mouillage et d'autoépuration de la surface des textiles sous l'effet de l'eau

The obtained layers, due to their regular and globular structure of surface and hydrophobic properties, remind the surfaces of lotus leave, hence the name the Lotus Effect.

Les couches ainsi obtenues ressemblent, par leur régularité, structure globulaire de surface et propriétés hydrophobes, à une feuille de lotus, d'où le nom d'effet lotus.



Surface morphology of unmodified textile (a) and textile modified with the use of plasma according to the process of the invention (b)  
/La morphologie de la surface d'un textile non modifié (a) et modifié dans le plasma selon la méthode de l'invention (b)

Superhydrophobic layers, according to the process of the invention, are achieved mainly with the use of silico-organic precursors. This process is characterized by the use of complex plasma modification of the surface of textiles, where at the beginning inert gases are used for modification, only then the polymerizing silico-organic precursors. Plasma is generated with acoustic, radio or microwave frequency in wide ranges of power, flows of inert gases and precursors and times of modification. Textiles with the superhydrophobic layer generated with the use of plasma retain their manufacturing properties, such as air and moisture permeability and strength. The generated coating is chemically bound with the textile, thanks to which it is permanent and retains the properties of the lotus leave in a longer period of time. With the use of the process presented in the invention one can obtain the surface contact angles of approx. 164°, and rolling angles for water drops of approx. 4°, which cause the complete repellency of such a surface and very good effects of self-cleaning under the influence of water.

Typical chemical methods often do not give the permanent increase of repellency and use up too many chemical reagents in the process of preparing the surface with increased hydrophobicity. Whereas typical, simple plasma methods, which are not the subject of the invention, enable to achieve contact angles of only approx. 145° and rolling angles of several dozen degrees, what is not sufficient for obtaining a satisfactory effect of surface self-cleaning under the influence of water.

Les couches superhydrophobes, selon la méthode de l'invention, sont créées principalement par les précurseurs organosiliciés. Cette méthode se caractérise par l'utilisation d'une modification plasmatique complexe de structure des textiles, qui s'effectue au départ à l'intermédiaire des gaz inertes et seulement après avec les précurseurs organosiliciés. Le plasma est généré lors d'une fréquence acoustique, radiofréquence ou hyperfréquence, dans une large plage de puissance, de débit de gaz inertes, de précurseurs et de temps de modification. Les textiles portant une couche superhydrophobe d'origine plasmatique conservent leurs propriétés originales telles que la perméabilité de l'air et de l'humidité et la résistance mécanique. La couche fabriquée est chimiquement liée à l'intérieur du textile ce qui garantit sa résistance et les propriétés d'une feuille de lotus pour une longue période. La méthode présentée dans l'invention permet d'obtenir les angles de mouillage d'environ 164° et les angles de roulement des gouttes d'eau d'environ 4°, ce qui assure un effet parfait de non-mouillage d'une telle surface et de très bons effets d'autoépuration sous l'influence de l'eau.

Souvent les méthodes chimiques classiques ne suffisent pas à obtenir une croissance durable de non-mouillage et elles consomment beaucoup de réactifs chimiques au cours du processus préparatoire de la surface à une hydrophobicité élevée. En même temps, les méthodes plasmatiques typiques et simples qui ne constituent pas l'objet de l'invention ne permettent d'obtenir que de petits angles de mouillage d'environ 145° et les angles de roulement de quelques dizaines de degrés, ce qui ne suffit pas pour assurer un effet satisfaisant d'autoépuration sous l'influence de l'eau.

### 2. The scope of the use for the invention / Les effets de l'application de l'invention

The scope of the use for the invention in textiles (cotton, polyester, polyamide):  
- high contact angle for water and low angle for water drops rolling from the surface of textiles which creates a very good effect of self-cleaning of the surface under the influence of water,  
- manufacturing properties of textiles permeability preserved (permeability of steam and air);  
- considerable durability of layers;  
- flexibility of a material changed slightly;  
- practically unchanged strength of textiles.

Les effets de l'application de l'invention pour les textiles (de coton, polyester, polyamide) :  
- un grand angle de mouillage pour l'eau et un petit angle de roulement des gouttes d'eau de la surface des textiles garantissent un très bon effet d'autoépuration sous l'influence de l'eau.  
- les propriétés originales conservées (la perméabilité de la vapeur et de l'air);  
- une grande durabilité des couches;  
- la flexibilité du matériel faiblement modifié;  
- la résistance mécanique pratiquement inchangée.

### 3. The use of the invention / L'application de l'invention

The invention can be used for sure for covering polymer textiles, such as polyester fabrics – e.g. Soft Shell or polyamide fabrics intended for specialized clothes, as well as for covering traditional natural fabrics, such as cotton.

L'invention peut être certainement appliquée pour protéger les textiles de polymères tels que les textiles de polyester p. ex. Soft Shell ou textiles de polyamide destinés aux vêtements spéciaux, aussi bien que pour protéger les tissus naturels traditionnels comme coton.

A jacket from the collection of the Malachowski company to be used in extreme high mountain conditions  
/Une veste d'une collection de Malachowski à utiliser dans des conditions extrêmes de haute altitude  
www.malachowski.pl



The method described in the invention can also be used for the modification of table cloths, shoes made of fabrics, coats (coats, jackets, sports clothes and kids' clothes), car and furniture upholstery, etc. The method can be used everywhere, where the effect of repellency of textile surface is desired and possibly the effect of self-cleaning under the influence of water.

The subject of the invention can probably, with small modifications, be used for processing other materials, such as e.g. glass, wood or metals.

La méthode présentée dans l'invention peut également être employée pour modifier les nappes, chaussures en textiles, vêtements (manteaux, vestes, vêtements de sport, vêtements pour enfants), garniture de voitures, couvertures de meubles etc. On peut l'employer à chaque fois que les effets de non-mouillage et éventuellement d'autoépuration sont souhaitables.

L'objet de l'invention, probablement après quelques modifications des paramètres du procédé, pourra servir aussi pour traitement d'autres matériaux comme p. ex. le verre, l.