

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **211878**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **388071**

(22) Data zgłoszenia: **19.05.2009**

(51) Int.Cl.

B01D 39/06 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 25/08 (2006.01)

C08K 5/16 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

(54) **Środek biobójczy do wytwarzania włóknin filtracyjnych oraz sposób otrzymywania
środka biobójczego do wytwarzania włóknin filtracyjnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.11.2010 BUP 24/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.07.2012 WUP 07/12

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY-
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL**

**FILTER-SERVICE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Zgierz, PL
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

BOGUMIŁ BRYCKI, Poznań, PL

BEATA GUTAROWSKA, Łódź, PL

**KATARZYNA MAJCHRZYCKA,
Dobra Nowiny, PL**

AGNIESZKA BROCHOCKA, Łódź, PL

WIKTOR ORLIKOWSKI, Łódź, PL

IZABELLA KRUCIŃSKA, Łódź, PL

EULALIA GLIŚCIŃSKA, Łódź, PL

JACEK KRZYŻANOWSKI, Łódź, PL

IZA ŁYSIAK, Zgierz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 211878 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest środek biobójczy do wytwarzania włóknin filtracyjnych oraz sposób otrzymywania środka biobójczego do wytwarzania włóknin filtracyjnych przeznaczonych zwłaszcza do konstrukcji bioochron układu oddechowego oraz układów klimatyzacyjnych.

Zasady postępowania przy ryzyku związanym z narażeniem pracowników na czynniki biologiczne zawarte są w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/54/EC z 18 września 2000 r., wdrożonej do prawa polskiego. Według klasyfikacji zawartej ww. dyrektywie, np. do trzeciej grupy czynników (wysokiego ryzyka) należy zaliczyć obecność w środowisku pracy takich mikroorganizmów jak *Mycobacterium tuberculosis*, stanowiących znaczne zagrożenie dla układu oddechowego pracowników zatrudnionych w Zakładach Opieki Zdrowotnej. W takim przypadku konieczne jest dostarczenie przez pracodawców środków ochrony indywidualnej, w postaci filtrów i półmasek filtrujących, zapewniających wysoki stopień wychwytywania cząstek biologicznych ze strugi powietrza, przy jednoczesnym hamowaniu ich rozwoju w materiale filtracyjnym. Jednocześnie tego typu środki ochrony indywidualnej powinny być odpowiednio badane pod kątem ich skuteczności ochronnej i potwierdzana ich zgodność z zasadniczymi wymaganiami dyrektywy 89/686/EWG określającej tryb wprowadzania do obrotu na terenie Unii Europejskiej środków ochrony indywidualnej. Do chwili obecnej brak jest na rynku tego typu środków, które mogą być przydzielane pracownikom do ochrony układu oddechowego przed zagrożeniami biologicznymi.

Materiałem powszechnie używanym do filtracji w sprzęcie ochrony układu oddechowego są włókniny o właściwościach elektrostatycznych wytwarzanych techniką klasycznego igłowania z efektem tryboelektrycznym i włókniny wytwarzane systemem pneumatycznego formowania runa (melt-blown), w których ładunek jest wprowadzany metodą aktywacji elektrostatycznej. Materiał filtracyjny przeznaczony do wytwarzania sprzętu ochrony układu oddechowego stanowi najczęściej układ różnych włóknin filtracyjnych, w którym każda z warstw pełni określoną rolę, taką jak: filtracja wstępna, filtracja właściwa, osłona warstwy filtracyjnej przed uszkodzeniami mechanicznymi.

Filtracja wstępna polega na usuwaniu cząstek aerozolu o większych wymiarach. Materiałem spełniającym tą rolę, a obecnie powszechnie stosowanym do tego celu jest włóknina igłowana wytwarzana z włókien sztucznych, w tym włókien poliolefinowych. Charakteryzuje się ona znaczną porowatością, niskimi oporami przepływu powietrza (40 Pa) i niską skutecznością filtracji (50%).

Podstawową rolę filtracji właściwej spełnia elektretowa włóknina wytwarzana systemem pneumatycznego formowania runa z polimerów poliolefinowych (melt-blown). W tego typu włókninach architektura tworzonych włóknin, stopień wypełnienia włóknami przestrzeni włókniny, parametry metrologiczne włókien i włókniny są czynnikami, wpływającymi na opory przepływu i skuteczność filtracji cząstek aerozoli obecnych w przepływającym gazie nośnym. Charakteryzuje się ona wysoką skutecznością filtracji (średnio ok. 98%) przy zachowaniu oporów przepływu powietrza na poziomie ok. 120 Pa.

Jako materiał spełniający ochronę przed uszkodzeniami mechanicznymi stosuje się włókninę typu spun-bonded lub melt-blown wytwarzaną z polimerów termoplastycznych lub z włókien poliestrowych dwustronnie natryskiwaną spienionym polialkoholem winylowym lub włókninę igłowaną jednorodną lub z mieszanki włókien.

Znane jest z polskiego opisu patentowego nr 174680 nadawanie włóknom syntetycznym właściwości antybakteryjnych przez wstępne spęcznianie włókien benzenem lub toluenem a po usunięciu rozpuszczalnika napawanie kąpielą modyfikującą, zawierającą biocyd szeregu nitrofuranowego, katalizator, aktywator napawania i/lub dyspergator.

Znany jest także z polskiego opisu patentowego nr 179483 sposób nadawania właściwości antybakteryjnych włóknom syntetycznym polegający na tym, że na włóknach wytwarza się centra aktywne w postaci nadtlenków i wodoronadtlenków, następnie na drodze szczepienia wprowadza się do włókien grupy kwasowe karboksylowe, po czym napawa się włókna wodnym roztworem antybiotyku.

Znane jest również z polskiego zgłoszenia wynalazku nr P-378771 rozwiązanie polegające na wprowadzeniu w strugę polimeru środka bioaktywnego i trwałego połączenia go z polimerem polipropylenu poprzez zastosowanie specjalnej konstrukcji głowicy włóknotwórczej. Jako środek biobójczy stosowano pył srebra.

Włókniny otrzymywane poprzez rozdmuch roztopionego polimeru równocześnie są ładowane elektrostatycznie i nie mogą być poddawane np. zanurzeniu w kąpeli lub poddawane innym procesom po wytworzeniu ze względu na ładunki elektrostatyczne. Tego typu włókniny muszą być modyfikowane środkiem biobójczym w trakcie rozdmuchu.

Z wcześniej przeprowadzonego rozpoznania ww. materiałów filtracyjnych wynika, że nie zapewniają one warunków dotyczących skutecznego zatrzymywania cząstek bioaerozolu w materiale filtracyjnym i hamowania rozwoju mikroorganizmów zdeponowanych w materiale filtracyjnym w czasie. Konieczne było zatem opracowanie skutecznego środka biobójczego, który następnie będzie nadawał się do wprowadzenia w strukturę włókien polimerowych.

Środek według wynalazku składa się z perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm z naniesionymi na jego powierzchnię substancjami czynnymi o składzie, w przeliczeniu na masę wszystkich substancji czynnych, 15-75% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 3-30% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 1,5-45% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy, 0,3-30% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego oraz 1,5-12% wagowych gliceryny, przy czym łączna zawartość substancji czynnych wynosi od 2 do 8% wagowych a perlitu od 92 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego.

Środek według wynalazku otrzymuje się poprzez natryskiwanie suchego perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm 2-15% roztworem w niższym alkoholu alifatycznym, korzystnie 2-propanolu i wodzie substancji czynnych o składzie, w przeliczeniu na całkowitą masę substancji czynnych, 15-75% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 3-30% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 1,5-45% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy, 0,3-30% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego oraz 1,5-12% wagowych gliceryny. Po dokładnym wymieszaniu składników otrzymany środek biobójczy suszy się pod normalnym ciśnieniem a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem usuwając wodę i alkohol. Po zakończeniu suszenia środek poddaje się homogenizacji, przy czym zawartość substancji czynnych wynosi od 2 do 8% wagowych a perlitu od 92 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego.

Otrzymany środek biobójczy nanosi się na włókninę w procesie rozdmuchiwania roztopionego polimeru.

P r z y k ł a d I.

Środek biobójczy składał się z:

- 92% wagowych perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm z naniesionymi na jego powierzchnię substancjami czynnymi w ilości 8% wagowych składającymi się z
 - 30% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
 - 20% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
 - 25% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy,
 - 15% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego,
 - 10% wagowych gliceryny.

Środek otrzymano w następujący sposób:

Przygotowano rozpuszczalnik składający się z 10% wagowych wody demineralizowanej oraz 90% wagowych propanolu-2. W rozpuszczalniku rozpuszczono substancje czynne o składzie:

- 30% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 20% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 25% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy,
- 15% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego,
- 10% wagowych gliceryny.

Użyto 7.65 kg rozpuszczalnika i 850 g substancji czynnych. Roztwór natryskiwano na 9,775 kg suchego perlitu o uziarnieniu nie większym niż 30 μm . Natryskiwanie perlitu prowadzono w wolnoobrotowym mieszalniku w czasie 4 godzin. Po dokładnym wymieszaniu środek biobójczy suszono w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ pod normalnym ciśnieniem przez 48 godzin a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 20 - 30°C przez 48 godzin. Po zakończeniu suszenia środek poddano homogenizacji. Wyszuszony środek biobójczy zawierał 8% wagowych substancji czynnych oraz 92% perlitu.

P r z y k ł a d II.

Środek biobójczy składał się z:

- 94% wagowych perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm z naniesionymi na jego powierzchnię substancjami czynnymi w ilości 6% wagowych składającymi się z
 - 55% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
 - 10% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
 - 20% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy,
 - 10% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego,

- 5% wagowych gliceryny.

Środek otrzymano w następujący sposób:

Przygotowano rozpuszczalnik składający się z 10% wagowych wody demineralizowanej oraz 90% wagowych propanolu-2. W rozpuszczalniku rozpuszczono substancje czynne o składzie:

- 55% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 10% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 20% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy,
- 10% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego,
- 5% wagowych gliceryny.

Użyto 7.65 kg rozpuszczalnika i 850 g substancji czynnych. Roztwór substancji czynnych natryskiwano na 13,316 kg suchego perlitu o uziarnieniu nie większym niż 30 μm . Natryskiwanie perlitu prowadzono w wolnoobrotowym mieszalniku w czasie 4 godzin. Po dokładnym wymieszaniu środek suszono w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ pod normalnym ciśnieniem przez 48 godzin a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 20 - 30°C przez 48 godzin. Po zakończeniu suszenia środek poddano homogenizacji. Wyszuszony środek biobójczy zawierał 6% wagowych substancji czynnych oraz 94% perlitu.

Przykład III

Przygotowano układ materiałów filtracyjnych przeznaczonych do konfekcjonowania biochron układu oddechowego:

- Bioaktywna włóknina igłowana z efektem tryboelektrycznym stanowiąca warstwę konstrukcyjną wykonana jest z mieszanki włókien:

40% bikomponent Bico 4,4 dtex/51mm,

50% włókno akrylowe 3,3 dtex/60mm prane - bio,

10% włókno nitril static o właściwościach antyelektrostatycznych

- Bioaktywna włóknina melt-blown z polipropylenu ze środkiem według wynalazku

• Włóknina melt-blown z polipropylenu bez środka biologicznie aktywnego.

• Włóknina melt-blown z polipropylenu bez środka biologicznie aktywnego.

• Bioaktywna włóknina melt-blown z polipropylenu ze środkiem według wynalazku.

- Bioaktywna włóknina igłowana z efektem tryboelektrycznym stanowiąca warstwę konstrukcyjną wykonana jest z mieszanki włókien:

40% bikomponent Bico 4,4 dtex/51mm,

50% włókno akrylowe 3,3 dtex/60mm prane - bio,

10% włókno nitril static o właściwościach antyelektrostatycznych

Układy warstw filtracyjnych poddano ocenie w aspekcie ich właściwości filtracyjnych i mikrobiologicznych - tabela 1

Tabela 1

Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej oraz efektu skuteczności filtracji układu zawierającego włókninę bioaktywna z dodatkiem 8% środka biobójczego oraz układu kontrolnego bez środka biobójczego.

Rodzaj oznaczenia	Układ filtracyjny kontrolny	Układ filtracyjny z włókniną z dodatkiem 8% środka biobójczego
Aktywność przeciwdrobnoustrojowa		
Liczba <i>E.coli</i> w czasie 0 h (CFU/sample)	Mean: 2.53×10^4 ;	Mean: 1.58×10^4 ; SD: 1.60×10^4
Liczba <i>E.coli</i> w czasie 6 h (CFU/sample) Redukcja <i>E.coli</i> (%)	SD: 1.04×10^4 Mean: 1.35×10^4 ; SD: 1.18×10^4 46 64	Mean: 0; SD: 0 100
Liczba <i>S.aureus</i> w czasie 0 h (CFU/sample)	Mean: 3.93×10^4 ; SD: 3.6×10^4	Mean: 4.76×10^3 ; SD: 4.2×10^3
Liczba <i>S.aureus</i> w czasie 6 h (CFU/sample) Redukcja <i>S.aureus</i> (%)	Mean: 1.28×10^4 ; SD: 1.27×10^4 67 43	Mean: 0; SD: 0 100
Skuteczność filtracji (% zatrzymanych cząstek)		
Aerazol NaCl	98 3±1.0	98.7±1.1
Aerazol mgły oleju parafinowego	95 6±1.5	94.9±1.7
<i>Escherichia coli</i>	99 9±0.1	99.8±0.1
<i>Staphylococcus aureus</i>	99 9±0.1	99.9±0.1

SD – standard deviation

Zastosowanie w bioochronach układu oddechowego warstw filtracyjnych ze środkiem według wynalazku umożliwia zapewnienie efektywnego zatrzymywania w warstwie filtracyjnej mikroorganizmów o wielkości co najmniej 0,3 μm , przy jednoczesnym hamowaniu ich namnażania w czasie 2 godzin użytkowania oraz wydłużenie czasu skutecznej ochrony materiału filtracyjnego, z zachowaniem klasy ochronnej wobec bioaerozoli ze stałą i ciekłą fazą rozproszenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek biobójczy do wytwarzania włókien filtracyjnych, **znamienny tym**, że składa się z perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm z naniesionym na jego powierzchnię substancjami czynnymi, składającym się, w przeliczeniu na masę wszystkich substancji czynnych, z 15-75% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 3-30% wagowych chlorku N-benzylu-N-dodecylo-N,N-dime-tyloamoniowego, 1,5-45% wagowych N,N-bis(3-aminopropylo)-N-dodecyloaminy, 0,3-30% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksyloowego oraz 1,5-12% wagowych gliceryny, przy czym zawartość substancji czynnych wynosi od 2 do 8% wagowych a perlitu od 92 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego.

2. Sposób otrzymywania środka biobójczego do wytwarzania włókien filtracyjnych, **znamienny tym**, że natryskuje się suchy perlit o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm 2-15% roztworem w niższym alkoholu alifatycznym, korzystnie 2-propanolu, i wodzie substancji czynnych o składzie, w przeliczeniu na całkowitą masę substancji czynnych, 15-75% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dime-tyloamoniowego, 3-30% wagowych chlorku N-benzylu-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 1,5-45% wagowych N,N-bis(3-aminopropylo)-N-dodecyloaminy, 0,3-30% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksyloowego oraz 1,5-12% wagowych gliceryny a po dokładnym wymieszaniu składników otrzymany środek biobójczy suszy się pod normalnym ciśnieniem a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem usuwając wodę i alkohol a po zakończeniu suszenia środek poddaje się homogenizacji, przy czym zawartość substancji czynnych wynosi od 2 do 8% wagowych a perlitu od 92 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego.

