

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247333 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441968**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.02.12 BUP 07/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.16 WUP 24/2025**

(51) MKP:

A41D 13/11 (2006.01)

D06M 17/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – ŁÓDZKI
INSTYTUT TECHNOLOGICZNY, Łódź, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**LONGINA MADEJ-KIEŁBIK, Łódź, PL
KAROLINA GZYRA-JAGIEŁA, Pabianice, PL
SŁAWOMIR KĘSKA, Łódź, PL
PIOTR CZARNECKI, Brzeziny, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Michał Wróblewski, Łódź, PL

(54) Tytuł:

**Kompozytowy materiał filtracyjny skonfigurowany do stosowania z tekstylną maską
ochronną na twarz**

PL 247333 B1

Opis wynalazku

Dziedzina techniki

Przedmiotem wynalazku jest kompozytowy materiał filtracyjny skonfigurowany do stosowania z tekstylną maską ochronną na twarz z termoplastycznego, biodegradowalnego polilaktydu (PLA), alifatycznego poliestru liniowego otrzymywanego z kwasu mlekowego (2-hydroksy propanowego) (LAc).

Biodegradacja PLA przebiega w środowisku wodnym lub w wilgotnym otoczeniu. W pierwszym etapie następuje degradacja hydrolityczna rozpoczynająca się od przenikania wody w głąb struktury polimeru, co prowadzi do hydrolizy wiązań estrowych przede wszystkim w fazie amorficznej PLA i powstania krótszych łańcuchów polimeru, w tym również pewnej puli oligo- i monomerów [Middleton J. C., Tipton A. J.: *Biomaterials*, 2000, 21, 2335–2346]. Rozpuszczalne w wodzie oligomery mogą następnie przenikać do otaczającego środowiska. W drugim etapie rozpuszczalne w wodzie mery i oligomery są metabolizowane przez mikroorganizmy obecne w środowisku do dwutlenku węgla i wody. Biodegradacja PLA może przebiegać wolniej lub szybciej w zależności od warunków, w jakich jest przeprowadzana. W wysokiej temperaturze i przy odpowiednio dużej wilgotności otoczenia proces ten zachodzi stosunkowo szybko [Nowak Bożena, Pająk Jolanta. (2010). Biodegradacja polilaktydu (PLA). „Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska”, nr 2 (2010), s. 1–10].

Stan techniki

Maski ochronne na twarz są często używane do filtrowania powietrza, którym oddychamy, usuwając unoszące się w powietrzu cząsteczki. Maski stają się coraz ważniejsze zarówno dla samoobrony, jak i ochrony innych, zwłaszcza w kontekście chorób zakaźnych.

W stanie techniki ujawnionych jest wiele materiałów filtracyjnych do masek ochronnych na twarz.

Wzór użytkowy Ru.64190 ujawnia półmaskę filtrującą wykonaną z włókninowych materiałów filtracyjnych, przeznaczoną do ochrony układu oddechowego przed aerozolami z cząstek stałych (pył, dym) i ciekłych (mgła) o kształcie zapewniającym poprawę komfortu użytkownika. Półmaska składa się z co najmniej trzech warstw, przy czym osłonową warstwę zewnętrzną stanowi niepalna włóknina osłonowa wykonana następującymi technikami: spunbonded, klasycznego igłowania, igłowania wodnego o masie powierzchniowej $30 \div 80 \text{ g/m}^2$ z włókien syntetycznych. Warstwę wewnętrzną stanowi wysokoskuteczna elektretowa włóknina filtracyjna wykonana techniką meltblown lub elektroprzędzenia o masie powierzchniowej $30 \div 200 \text{ g/m}^2$ z włókien syntetycznych. Osłonową warstwę wewnętrzną stanowi materiał o wysokiej sorpcji i szybkości zwilżania. Wszystkie warstwy oprócz warstwy zewnętrznej na całym obwodzie zawinięte są do środka i połączone w sposób trwały nierozłączny, korzystnie zgrzewem.

Zgłoszenie patentowe WO2021207604 opisuje dwuwarstwową włókninę wykonaną z włókniny poliolefinowej i/lub z polimerów polipropylenowych. Pierwsza warstwa wykonana jest z włókniny spunbonded, druga z włókniny meltblown.

Pierwsza warstwa jest połączona z drugą warstwą. Włókna typu spunbonded pierwszej warstwy są przeplatane włóknami meltblown drugiej warstwy, dzięki czemu włóknina wykazuje zwiększoną oddychalność i właściwości filtracyjne. W przykładowych wykonaniach włókninę można stosować w sprzęcie ochrony osobistej, takim jak na przykład maski na twarz i maski oddechowe.

Patent CN111248541 opisuje maskę ochronną o strukturze trójwarstwowej z włókniny polipropylenowej spunbonded i dwóch warstw polipropylenowej włókniny elektretowej meltblown.

Zgłoszenie KR 102020002717A ujawnia ekologiczny materiał opakowaniowy zawierający wewnętrzną warstwę kontaktową, pośrednią warstwę barierową i warstwę zewnętrzną. Wewnętrzna warstwa kontaktowa jest wybrana z grupy składającej się z liniowej folii polietylenowej o małej gęstości (LLDPE), polietylenu o małej gęstości (LDPE) lub polipropylenu (PP) zawierających katalizator biodegradacji, folii z tworzywa sztucznego pochodzenia biologicznego lub folii z tworzywa biodegradowalnego.

Tworzywo sztuczne pochodzenia biologicznego odnosi się do tworzywa sztucznego zawierającego pewną lub większą ilość biomasy, np. biomasy bioPE z trzciny cukrowej, bioPP i tym podobnych. Tworzywa biobazowe mają doskonałe efekty redukcji węgla i właściwości podobne do konwencjonalnych tworzyw sztucznych. Ich wadą jest jednak to, że nie są biodegradowalne. Niedogodności te rozwiązane są za pomocą biodegradowalnych katalizatorów jak acetylokarbaminian glinu acetylokarbaminian manganu lub ich mieszanina.

Wynalazek US20200170381 dotyczy opakowania na maskę z porowatą membraną wytworzoną z kopolimerów polilaktydu i alkoholu poliwinylowego, w którym powierzchnia stykająca się ze skórą jest hydrofitowa, a jej tylna powierzchnia hydrofobowa. Powierzchnia hydrofitowa uzyskiwana jest przez obróbkę plazmą lub roztworem alkalicznym.

Zgłoszenie patentowe WO2021239313 ujawnia maskę do respiratora składającą się z materiału filtrującego przepuszczającego powietrze i co najmniej jednej taśmy mocującej, umożliwiającej mocowanie respiratora do głowy, przy czym materiał przepuszczający powietrze zawiera co najmniej jedną warstwę włókniny. Materiał przepuszczający powietrze i taśma mocująca wykonane są z tego samego tworzywa sztucznego. Tworzywem sztucznym może być polipropylen, poliester, w szczególności politereftalan etylenu i/lub biodegradowalne tworzywo sztuczne. Włóknina może być w szczególności włókniną meltblown, spunbonded lub spunblown.

Patent CN212464993U ujawnia maskę, która zawiera co najmniej jedną warstwę zewnętrzną utworzoną z materiałów biodegradowalnych, tworzyw sztucznych pochodzenia biologicznego lub dowolnej mieszaniny materiałów biodegradowalnych i tworzyw sztucznych pochodzenia biologicznego. Po zewnętrznej stronie warstwy zewnętrznej umieszczona jest warstwa filtracyjna z polikwasu mlekowego typu D, L lub DL.

Patent CN216165373U ujawnia wielowarstwową maskę z włókniną z kompozytu jonów ujemnych, zawierającą warstwę zewnętrzną z dala od twarzy użytkownika, warstwę od strony twarzy użytkownika, warstwę generującą jony ujemne między warstwą zewnętrzną a warstwą od strony twarzy użytkownika oraz warstwę adsorpcyjną pomiędzy warstwą zewnętrzną a warstwą generującą jony ujemne. Warstwa zewnętrzna jest włókniną spunbonded z polikwasu mlekowego, warstwa od strony twarzy użytkownika wykorzystuje włókninę spunlace z polikwasu mlekowego. Warstwa adsorpcyjna jest włókniną PLA meltblown z mikrofibry elektretowej. Warstwa generująca jony ujemne jest włóknem jonów ujemnych kwasu polimlekowego wzmocnionego przez spunlace. Włóknina z kwasu polimlekowego pełni funkcję degradowalną i bakteriostatyczną. Kompozytowa warstwa generowania jonów ujemnych sprawia, że maska może wytwarzać jony ujemne, gdy jest używana, a efekt jonów ujemnych jest oczywisty, co może skutecznie poprawić skuteczność maski.

Patent CN216601755U ujawnia biodegradowalną, przyjazną dla środowiska maskę ochronną z włókniny z polikwasu mlekowego meltblown. Włóknina całej maski wykonana jest z biodegradowalnego materiału polimlekowego, który rozwiązuje problem polegający na tym, że tradycyjna włóknina polipropylenowa nie ulega degradacji i bardzo szkodzi środowisku. Włóknina jest dwukrotnie składana symetrycznie w górę i w dół, przez co obszar maski jest większy po otwarciu, co skutecznie wspomaga oddychanie.

Zgłoszenie patentowe EP3287028A1 ujawnia maskę na twarz zawierającą wielowarstwowo materiał filtrujący, który zawiera zewnętrzne warstwy z materiału tekstylnego i co najmniej jedną wewnętrzną warstwę z materiału filtrującego cząstki stałe. Materiał tekstylny jest syntetycznym materiałem tekstylnym wybranym z grupy obejmującej poliester, poliamid (nylon), poliester akrylowy, spandex (elastan, lycra), aramidy, modal, siarka, polilaktyd (PLA), lycell, tetrachlorek polibutyli (PBT) i ich kombinację (mieszanki), korzystnie poliester lub poliamid (nylon), najkorzystniej poliester, lub ich mieszaniną. Wszystkie warstwy wielowarstwowego materiału filtracyjnego są ze sobą zgrzewane ultradźwiękowo.

Istota wynalazku.

Niniejszy wynalazek stara się sprostać tym niedoskonałościom poprzez dostarczenie kompozytowego materiału filtracyjnego, odpowiedniego do poprawy właściwości filtrujących maski, który skutecznie zmniejsza ryzyko wdychania przez użytkownika potencjalnie niebezpiecznych cząstek unoszących się w powietrzu i/lub zmniejszenie ryzyka rozprzestrzeniania przez użytkownika potencjalnie niebezpiecznych wydychanych cząstek unoszących się w powietrzu. Dotyczy kompozytowego materiału filtracyjnego z włókniny polilaktydowej przepuszczającego powietrze i skonfigurowanego do stosowania z maską ochronną użytkownika. Materiał filtracyjny zawiera trzy warstwy. Dwie warstwy zewnętrzne, tj. warstwę najbardziej oddaloną od twarzy użytkownika i warstwę stykającą się bezpośrednio z twarzą użytkownika, wykonane z włókniny spunbonded. Warstwa wewnętrzna wykonana jest z włókniny meltblown. Zewnętrzne boki warstw połączone są w sposób nierozłączny dla utworzenia wielowarstwowego materiału kompozytowego. Warstwa wewnętrzna z włókniny meltblown modyfikowana jest biodegradowalnym plastyfikatorem w postaci cytrynianu trietylu.

Korzystnie biodegradowalny plastyfikator wybrany jest z grupy obejmującej cytrynian tributylu, cytrynian acetylotributylu, cytrynian acetylotrietylu, cytrynian trietylu.

Korzystnie zawartość cytrynianu trietylowego w materiale filtracyjnym wynosi 10% wagowych. Zastosowano 10% wagowych cytrynianu trietylu (TEC) ponieważ dla takiej ilości technologiczny proces wprowadzania tego dodatku w masę polimeru przebiegał najlepiej i uzyskano jednorodny regranulat do dalszego procesu wytwarzania włókniny. Większe ilości cytrynianu trietylu (TEC) powodowały degradację polimeru i proces regranulacji był niestabilny. Natomiast dla mniejszych ilości nie uzyskano

odpowiedniego współczynnika płynięcia stopu – MFR, który założono jako najlepszy do procesu wytwarzania materiału filtracyjnego.

Korzystnie wszystkie warstwy połączone są w sposób nierozłączny techniką ultradźwiękową.

Przykłady wykonania

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładzie wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat biodegradowalnej konstrukcji maski ochronnej, fig. 2 – schemat zgrzewu konstrukcji maski ochronnej wykonany techniką ultradźwiękową, fig. 3 – zdjęcia Scanning electron microscopy (SEM) potwierdzające postęp procesu biodegradacji, tabela 3 – ubytek masy wytworzonej maski w czasie procesu biodegradacji.

Kompozytowy materiał filtracyjny zawiera trzy warstwy, pierwszą warstwę zewnętrzną 1 odpowiednią do kontaktu z twarzą użytkownika, drugą warstwę zewnętrzną 3 najbardziej oddaloną od twarzy użytkownika i trzecią warstwę wewnętrzną 2. Warstwy zewnętrzne 1 i 3 wykonane są z włókniny polilaktydowej spunbonded na bazie biopolimeru Ingeo™ 6202 D (PLA). Warstwę wewnętrzną 2 wytworzono z włókniny polilaktydowej meltblown, na bazie biopolimeru Ingeo™ 6252 D (PLA). Warstwę wewnętrzną 2 modyfikowano cytrynianem, korzystnie cytrynianem trietylu.

Modyfikowaną kompozycję polimerową do wytworzenia włókniny meltblown otrzymano w wyniku mechanicznego mieszania w stanie plastycznym w wylączarce dwuślimakowej firmy Zamak Mercator (Polska) wyposażonej w jedenaście stref grzewczych pracujących w zakresie temperatur 140–220°C. Wylączanie przeprowadzono przy prędkości ślimaków 150 obr./min. i momencie skręcającym 0,5 Nm. Zastosowano głowicę do formowania monofilamentu. Do przetłaczania przygotowano polimer Ingeo™ 6252 D (PLA) (Nature Works, USA) z dodatkiem 10% wagowych biodegradowalnego katalizatora w postaci cytrynianu trietylu (TEC). Żyłka otrzymana w takich warunkach była schładzana w wodzie, a następnie cięta na pelety z wykorzystaniem krajarki. Otrzymany granulaty pierwotnie suszono w temperaturze otoczenia ~23°C, a następnie w suszarce próżniowej firmy Binder (Niemcy) w temperaturze ~40°C pod zmniejszonym ciśnieniem w czasie 48 godzin.

Proces wytwarzania włókniny meltblown prowadzono przy następujących parametrach:

- temperatura głowicy w zakresie 200–220°C;
- obroty ekstrudera w zakresie 6,06–11,1 H;
- prędkość taśmy w zakresie 4,85–10 Hz;
- prędkość powietrza w nagrzewnicy w zakresie 29,97–30,72 Hz;
- temperatura powietrza wchodzącego -280°C;
- temperatura powietrza wychodzącego -212°C;
- odległość taśmy od głowicy 15 ±1 cm.

W procesie wytwarzania włókniny meltblown wykorzystano filierę zawierającą 1000 otworów o średnicy 0,2 mm, szczelina wydmuchu wynosiła 0,3 mm.

Proces wytwarzania włókniny spunbonded prowadzono przy następujących parametrach:

- temperatura głowicy 230°C;
- szybkość podawania pompki w przedziale 7,5–8 Hz;
- szybkość wciągowa włókna w komorze 1 250 Pa;
- podciśnienie odbioru runa 23 Hz;
- temperatura kalandra I 60°C, kalandra II 110°C.

W procesie wytwarzania włókniny spunbonded wykorzystano filierę zawierającą 467 otworów o średnicy 0,4 mm i długości 2 mm.

Parametry fizyko-mechaniczne wykorzystanych biodegradowalnych włókien wykonano w akredytowanym laboratorium w warunkach środowiskowych (20 ±2°C i RH 65 ±4%) wg. normy PN-EN ISO 139:2006. Wyniki zaprezentowano w tabeli 1.

Tabela 1

Badany parametr	Jednostka miary	Włóknina meltblown na bazie PLA 6252D + 10 % TEC	Włóknina spunbonded na bazie PLA 6202D
Grubość włókniny wg. PN-EN ISO 9073-2:2002	[mm]	$0,42 \pm 0,013$	$0,20 \pm 0,01$
Masa powierzchniowa wg. PN-EN 29073-1:1994	$[g/m^2]$	$41,8 \pm 0,8$	$25,4 \pm 0,8$
Siła zrywająca w kierunku wzdłużnym wg. PN-EN 29073-3:1994	[N]	$5,25 \pm 1,51$	$32,2 \pm 4,7$
Wydłużenie przy zerwaniu w kierunku wzdłużnym wg. PN-EN 29073-3:1994	[%]	$1,46 \pm 0,29$	$29,9 \pm 10,9$
Wytrzymałość na rozdzieranie w kierunku wzdłużnym wg. PN-EN ISO9073-4:2002	[N]	$0,84 \pm 0,05$	$35,6 \pm 4,7$

Dla biodegradowalnej konstrukcji maski według wynalazku wykonano pomiary oporów powietrza z wykorzystaniem stanowiska badawczego wyposażonego w głowę Sheffield, wynik zaprezentowano w tabeli 2.

Tabela 2

	Opory powietrza, [mbar]
Maska ochronna o konstrukcji SMS	Wdech 95 l/min
	0,510
	Wydech 160 l/min
	0,884

Dla włókniny meltblown oznaczono również skuteczność filtracji cząstek (PFE) (0,3 μm), na poziomie PFE = 98,5%.

ZALETY

Wytworzoną na bazie kompozytowego materiału filtracyjnego według wynalazku maskę ochronną poddano badaniom biodegradacji w środowisku kompostu według procedury własnej „Oznaczenie stopnia rozpadu tworzyw sztucznych i wyrobów włókienniczych w symulowanych warunkach kompostowania w skali laboratoryjnej”. W badaniach wykorzystano podłoże charakteryzujące się wilgotnością w przedziale od 40 do 65%, w temperaturze $58 \pm 2^\circ \text{C}$ oraz aktywności biologicznej nie mniejszej niż 10^6cfu według metody wyznaczania ubytku masy w oparciu o normy PN-EN 14806:2010 oraz PN-EN ISO 20200:2016-01 w akredytowanym laboratorium. Proces biodegradacji badanych materiałów w zadanej temperaturze prowadzono przez okres maksymalnie 24 tygodni. Końcowy ubytek masy po 24 tygodniach biodegradacji wyniósł 84,3%. W tym samym czasie ubytek masy dla maski bez cytrynianu trietylu był w okolicy 34,7%.

W trakcie oznaczano ubytek masy badanej próby oraz prowadzono fotodokumentację procesu w wyznaczonych czasookresach. Ubytek masy wytworzonej maski przedstawiono w tabeli 3. Fotodokumentację zobrazowano na fig. 3.

Tabela 3

Czas [tygodnie]	Ubytek masy biodegradowalnej maski ochronnej [%]
0	-
1	1,01
4	14,47
8	24,00
12	40,90
16	70,70
20	77,80
24	84,3

W badaniach wykorzystano reaktory wypełnione podłożem badawczym, w których umieszczono testowane próby. Reaktory badawcze wypełniono inokulum wraz z badanymi próbkami i umieszczono w komorze cieplnej umożliwiającej kontrolę i utrzymanie zadanych parametrów środowiskowych jak temperatura i wilgotność.

Na podstawie ubytku masy obu wariantów wytworzonej biodegradowalnej maski ochronnej, z i bez dodatku cytrynianu trietylowego, można wnioskować, że modyfikacja użytego biopolimeru za pomocą zastosowanego plastyfikatora w postaci cytrynianu trietylu (TEC) przyspiesza proces biodegradacji wytworzonej ekologicznej maski ochronnej. Dla maski z włókniną modyfikowaną cytrynianem trietylu (TEC) – już po pierwszym tygodniu biodegradacji można zaobserwować fragmentację włókien elementarnych. Dla włókniny niemodyfikowanej w tym samym czasie tylko nieznaczne zmiany w strukturze włókien były zauważalne. Po 12 tygodniach próba PLA+TEC nie wykazała już struktury włóknistej, widoczne były nieliczne fragmenty zdegradowanych włókien elementarnych. W 16 tygodniu biodegradacji dla maski

PLA+TEC struktura pozbawiona była fragmentów włókien elementarnych. Również zdjęcia SEM potwierdzają, że modyfikacja w formie wprowadzenia cytrynianu w ilości 10% wagowych do polimeru PLA przyspiesza proces jego biodegradacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozytowy materiał filtracyjny skonfigurowany do stosowania z maską ochronną z włókniny polilaktydowej zawierający dwie warstwy zewnętrzne z włókniny spunbonded oraz warstwę wewnętrzną z włókniny meltblown, których zewnętrzne boki połączone są w sposób nierozłączny, **znamienny tym**, że warstwa wewnętrzna (2) z włókniny meltblown modyfikowana jest biodegradowalnym plastyfikatorem w postaci cytrynianu trietylu.
2. Materiał filtracyjny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że biodegradowalny plastyfikator wybrany jest z grupy obejmującej cytrynian tributylu, cytrynian acetylotributylu, cytrynian acetylotrietylu, cytrynian trietylu.
3. Materiał filtracyjny według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że warstwa wewnętrzna zawiera cytrynian trietylu w ilości 10% wagowych.
4. Materiał filtracyjny według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że zewnętrzne boki poszczególnych warstw połączone są techniką ultradźwiękową.

Rysunki

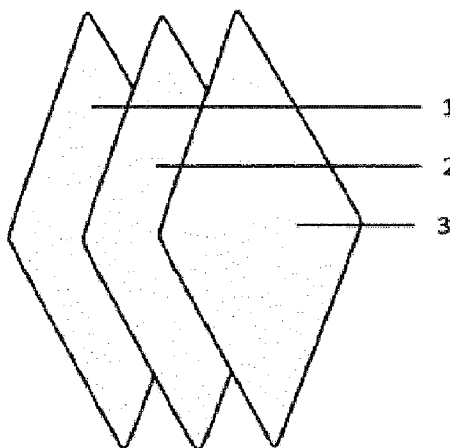


Fig. 1

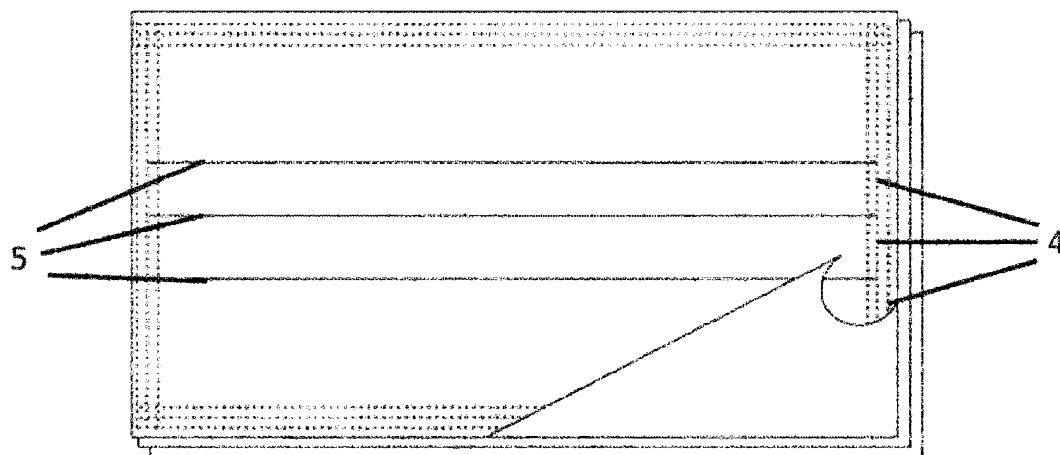


Fig. 2

Czas biodegradacji [tygodnie]	Maska ochronna – wariant bez cytrynianu trietylu	Maska ochronna – wariant z cytrynianem trietylu
0		
4		
12		
16		

Fig. 3