

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238885**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427036**

(51) Int.Cl.

D06M 11/07 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **17.09.2018**

(54) **Sposób podwyższenia odporności włóknistych materiałów celulozowych
na działanie mikroorganizmów oraz sposób przygotowania środka do podwyższenia
odporności tych materiałów na działanie mikroorganizmów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

23.03.2020 BUP 07/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

18.10.2021 WUP 29/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANNA KOZIRÓG, Łódź, PL

BOGUMIŁ BRYCKI, Poznań, PL

KONRAD OLEJNIK, Łódź, PL

AGNIESZKA WYSOCKA-ROBAK, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 238885 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób podwyższenia odporności włóknistych materiałów celulozowych na działanie mikroorganizmów oraz sposób przygotowania środka do podwyższenia odporności tych materiałów na działanie mikroorganizmów.

Celuloza, która jest głównym składnikiem naturalnych włókien roślinnych stosowanych w produkcji włóknistych materiałów celulozowych, w szczególności papieru jest związkiem o bardzo małej odporności na działanie mikroorganizmów. Stąd również materiały wytwarzane z tych włókien – w szczególności papier – są narażone na uszkodzenia lub całkowite zniszczenie na skutek działania różnego rodzaju mikroorganizmów. Czynniki sprzyjające rozwojowi bakterii i grzybów strzępkowych są: obecność tlenu, wilgoci, odpowiednia temperatura oraz obecność innych związków organicznych stosowanych w technologii papieru na przykład skrobi. Istotną rolę odgrywa też środowisko, w którym prowadzona jest produkcja papieru, rodzaje użytych surowców oraz stosowane operacje technologiczne. Działalność mikroorganizmów należy do podstawowych czynników biodegradacji papieru.

Bakterie między innymi z rodzaju *Pseudomonas* i *Bacillus* często izolowane są już na etapie produkcji papieru. Mogą one być przyczyną powstawania nadmiernej ilości osadów, zapychać różne fragmenty urządzeń jak na przykład sita. W konsekwencji dochodzi do korozji urządzeń, a nawet zerwania wstęgi papieru. Jeszcze łatwiej w produkcji papieru oraz na wyrobach gotowych rozwijają się grzyby strzępkowe zwane potocznie pleśniami. Do najczęściej izolowanych należą gatunki produkujące enzymy należące do celulaz i lipaz, jak *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium aurantiogriseum*, *Chaetomium globosum* czy *Trichoderma viride*. Przyczyniają się one do obniżenia parametrów technologicznych i wytrzymałościowych mas celulozowych, co może doprowadzić do ubytków masy nawet o 48%. W gotowym wyrobie mogą one powodować między innymi obniżenie wytrzymałości papieru, a także liczne jego przebarwienia.

Z ww. powodów odporność przeciwdrobnoustrojowa jest ważną cechą papieru. Papier o takiej właściwości może znaleźć zastosowanie jako materiał opakowaniowy do ochrony dzieł sztuki, dokumentów, archiwów, rzeźb, a także materiałów organicznych podatnych na biodegradację, jako materiał izolacyjny w budownictwie, do pakowania żywności, farmaceutyków, ziół, kwiatów ciętych, nasion, do produkcji toreb na odchody zwierząt i odpadki organiczne, jako wyściółka w hodowli zwierząt czy w produkcji materiałów toaletowych.

Dotychczas w celu ograniczenia rozwoju grzybów strzępkowych, zarówno w procesie produkcji papieru jak i w wyrobach gotowych, a także podczas przechowywania tych wyrobów w bibliotekach, archiwach czy muzeach, stosuje się różnego rodzaju biocydy, do których należą także ciecze jonowe. Znane są również metody dodawania do papieru nanocząstek metali, na przykład srebra, złota, miedzi w celu uzyskania właściwości przeciwdrobnoustrojowych papieru.

Z polskiego opisu patentowego PL 208 335 jest znane zastosowanie środka w postaci mieszaniny azotanów (V) dialkilodimetyloamoniowych i/lub azotanów (V) alkilobenzylodimetyloamoniowych z poliglikolami i/lub czwartorzędowymi halogenami amoniowymi, zawierającego nadto pigmenty, środki zapachowe i wypełniacze, do zabezpieczania powierzchniowego i/lub wewnętrznego drewna przed działaniem szczepów grzybów *Sclerophoma pityophila*, *Trametes versicolor*, *Coniophora puteana*, *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma viride*, *Alternaria alternata*, *Paecilomyces varioti* i *Chaetomium globosum*, rozwijających się na drewnie sosny.

W polskim opisie patentowym PL 208 336 ujawniono zastosowanie środka w postaci 100% koncentratów lub roztworów alkoholowych, chloroformowych lub estrowych azotanów (V) dialkilodimetyloamoniowych i/lub azotanów (V) alkilobenzylodimetyloamoniowych, zawierających substancje dodatkowe, jak pigmenty, środki zapachowe i wypełniacze, do zwalczania szczepów grzybów *Sclerophoma pityophila*, *Trametes Versicolor*, *Coniophora puteana*, *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma viride*, *Alternaria alternata*, *Paecilomyces varioti*, *Chaetomium globosum*, rozwijających się na drewnie sosny.

Z polskiego opisu patentowego PL 208 416 znane jest skuteczne działanie mleczanu benzalkoniowego w formie izomeru L (+), D (-) i racematu DL, w postaci wodnego roztworu o stężeniu od 0,01% do 80%, wobec szczepów grzybów *Candida albicans* ATCC 10231 i *Rhodotorula rubra* (Demml 1889, Lodder 1934).

Natomiast skuteczne działanie wobec szczepów grzybów *Candida albicans* ATCC 10231 i *Rhodotorula rubra* (Demml 1889, Lodder 1934) mleczanu didecylodimetyloamoniowego w formie izomeru

L (+), D(-) racematu DL, w postaci wodnego roztworu o stężeniu 0,01%–80% ujawniono w opisie patentowym PL 208 417.

Z polskiego opisu patentowego PL 222258 znane jest zastosowanie azotanu (V) benzalkoniowego, DL-mleczanu benzalkoniowego lub DL-mleczanu didecyldimetyloamoniowego, w postaci roztworów w wodzie, alkoholu lub w mieszaninie wody i alkoholu, zawierających nadto substancję odkwaszającą, substancję obniżającą napięcie powierzchniowe, korzystnie w postaci niejonowej substancji powierzchniowo czynnej, substancję barwiącą oraz substancję zapachową, do zabezpieczania papieru lub tektury przed działaniem szczepów grzybów strzępkowych, jak *Aspergillus niger* ATCC 16404, *Penicillium chrysogenum* ATCC 60739, *Penicillium aurantiogriseum* ATCC 18382, *Aspergillus terreus* ATCC 10020. Stosuje się roztwory azotanu (V) benzalkoniowego, DL-mleczanu benzalkoniowego lub DL-mleczanu didecyldimetyloamoniowego w mieszaninie wody i alkoholu o stosunku wagowym składników 1:9, zawierające 1–75% wagowych tych związków, a nadto co najmniej 0,001% wagowych substancji odkwaszającej, co najmniej 0,0001% wagowych substancji obniżającej napięcie powierzchniowe, co najmniej 0,00001% wagowych substancji barwiącej oraz co najmniej 0,00001% wagowych substancji zapachowej. Roztwory stosowanych związków natryskuje się na powierzchnię zabezpieczanego wyrobu lub zabezpieczany wyrób nasycy się tym roztworem w kąpeli, przy czym w przypadku zabezpieczania papieru roztwory tych związków nanosi się także w roztworze zaklejającym powierzchniowo papier lub w mieszaninie pigmentowej do powlekania papieru.

Sposób podwyższenia odporności włóknistych materiałów celulozowych na działanie mikroorganizmów, przy użyciu cieczy jonowych, **według wynalazku** polega na tym, że na powierzchnię materiału celulozowego nanosi się powłokę środka zabezpieczającego zawierającego chlorek dodecyldimetyloamoniowy jako substancję czynną w ilości 0,5–4% wagowych, ewentualnie dibromek heksametyleno-1,6-bis(dodecyldimetyloamoniowy) jako substancję pomocniczą w ilości do 3% wagowych oraz jako resztę do 100% wagowych 0,5–4% roztwór skrobi w wodzie demineralizowanej. Sposób stosuje się zwłaszcza do podwyższania odporności papieru lub tektury na działanie mikroorganizmów, zwłaszcza na działanie bakterii *Pseudomonas aeruginosa* PB_1 oraz grzybów strzępkowych *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404, *Aspergillus terreus* ATCC 10020, *Penicillium chrysogenum* ATCC 60739, *Penicillium aurantiogriseum* ATCC 18382, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride*. Środek zabezpieczający nanosi się na powierzchnię materiału metodą natrysku, powlekania lub zanurzenia w kąpeli. W przypadku podwyższenia odporności papieru na działanie mikroorganizmów środek nanosi się w roztworze zaklejającym powierzchniowo papier lub w mieszaninie pigmentowej do powlekania papieru. Stosuje się 0,005–0,05 ml środka/cm² zabezpieczanego materiału.

Sposób przygotowania środka do podwyższenia odporności włóknistych materiałów celulozowych na działanie mikroorganizmów, sposobem opisanym powyżej **według wynalazku** polega na tym, że najpierw sporządza się roztwór skrobi w wodzie demineralizowanej, o stężeniu 3–15% wagowych, po czym do roztworu tego w trakcie mieszania dodaje się chlorek dodecyldimetyloamoniowy w ilości 0,5–4% wagowych w stosunku do całkowitej masy środka oraz ewentualnie dibromek heksametyleno-1,6-bis(dodecyldimetyloamoniowy) w ilości do 3% wagowych w stosunku do całkowitej masy środka, po czym całość homogenizuje się.

Zaletą sposobu według wynalazku zabezpieczania materiałów celulozowych przed działaniem mikroorganizmów jest zastosowanie wody jako rozpuszczalnika stosowanych cieczy jonowych oraz niska lepkość roztworu środka stosowanego do zabezpieczania, dzięki czemu środek można nanosić na powierzchnię papieru różnymi metodami, w tym metodą precyzyjnego i kontrolowanego natrysku przy pomocy oszczędnych dysz wachlarzowych. Dodatkową zaletą jest dobre powinowactwo stosowanych substancji czynnych do skrobi i brak reakcji prowadzących do jej rozkładu, co umożliwia nanoszenie preparatu na powierzchnię papieru w postaci powłoki skrobiowej o właściwościach powstrzymujących rozwój mikroorganizmów. Powyższe cechy przyczyniają się także do tego, że można dokładnie kontrolować ilość nanoszonej substancji czynnej i tym samym minimalizować jej zużycie.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d 1

Przygotowano 8 preparatów do powlekania papieru zawierających skrobię, chlorek dodecyldimetyloamoniowy oraz ewentualnie także dibromek heksametyleno-1,6-bis(dodecyldimetyloamoniowy). Najpierw sporządzono roztwory skrobi w wodzie demineralizowanej, o stężeniu 3–15% wagowych, po czym do roztworów tych w trakcie mieszania dodawano chlorek dodecyldimetyloamoniowy

w ilości 0,5–4% wagowych w stosunku do całkowitej masy środka oraz ewentualnie dibromek heksametyleno-1,6-bis(dodecyldimetyloamoniowy) w ilości 3% wagowych w stosunku do całkowitej masy środka, po czym uzyskane mieszanki homogenizowano.

Przygotowano 8 preparatów o następujących składach:

T a b e l a 1

Rodzaj kompozycji	Zawartość chlorku dodecyldimetyloamoniowego w % wagowych	Zawartość dibromku heksametyleno-1,6-bis (dodecyldimetyloamoniowego) w % wagowych	Stężenie skrobi, w % wagowych
Kompozycja A1	0,5%	3%	3%
Kompozycja A2	0,5%	3%	15%
Kompozycja A3	4%	3%	3%
Kompozycja A4	4%	3%	15%
Kompozycja B1	0,5%	3%	3%
Kompozycja B2	0,5%	3%	15%
Kompozycja B3	4%	3%	3%
Kompozycja B4	4%	3%	15%
Kompozycja C1	0,5%	0%	3%
Kompozycja C2	0,5%	0%	15%
Kompozycja C3	4%	0%	3%
Kompozycja C4	4%	0%	14%
Kompozycja D1	0,5%	0%	4%
Kompozycja D2	0,5%	0%	14%
Kompozycja D3	4%	0%	4%
Kompozycja D4	4%	0%	14%

Przygotowane preparaty wykazywały przydatność do użycia w czasie 60 dni.

P r z y k ł a d 2

Drogą rozczywania i rozwłókniania przygotowano zawiesinę masy papierniczej siarczanowej białej sosnowej, którą zmielono w laboratoryjnym młynku PFI do smarności równej 35°SR, po czym formowano z niej arkusze papieru o gramaturze 70 g/m² w standardowym aparacie Rapid-Köthen. Na powierzchnie wytworzonych laboratoryjnie arkuszy papieru natryskiwano, przy użyciu dysz wachlarzowych (o kącie rozwarcia strumienia równym 120° rozmieszczonych w taki sposób, aby strumień nanieszonego preparatu równomiernie pokrywał obszar arkusza papieru), preparaty o składach podanych w przykładzie 1 tak, że ilość środka naniesionego na powierzchnie arkuszy papieru wynosiła 0,005 ml/cm². Arkusze papieru suszono następnie w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 98°C do suchości końcowej 92%.

Następnie wykonano badania mikrobiologiczne odporności na bakterie *Pseudomonas aeruginosa* PB_1 oraz grzyby strzępkowe *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404, *Aspergillus terreus* ATCC 10020, *Penicillium chrysogenum* ATCC 60739, *Penicillium aurantiogriseum* ATCC 18382, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride* – szczepy wyizolowane ze środowiska, arkuszy papieru natryskanych przygotowanymi preparatami.

W ciągu 5 tygodni na żadnym z natryskanych arkuszy nie stwierdzono aktywnego rozwoju ww. mikroorganizmów.

Przykład 3

W celu nadania podwyższonej odporności na działanie mikroorganizmów arkuszom papieru przygotowanym jak w przykładzie 2, natryskiwano je jak w przykładzie 2 preparatami o składach podanych w przykładzie 1, stosując 0,02 ml preparatu/cm² arkusza i następnie suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 98°C do suchości końcowej 92%.

Badania mikrobiologiczne odporności na bakterie *Pseudomonas aeruginosa* PB_1 oraz grzyby strzępkowe *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404, *Aspergillus terreus* ATCC 10020, *Penicillium chrysogenum* ATCC 60739, *Penicillium aurantiogriseum* ATCC 18382, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride* – szczepy wyizolowane ze środowiska, arkuszy papieru natryskanych przygotowanymi preparatami wykazały, iż na żadnym z natryskanych papierów w ciągu 5 tygodni nie nastąpił aktywny rozwój ww. mikroorganizmów.

Przykład 4

Arkusze papieru przygotowano postępując jak w przykładzie 2. Na powierzchnie wytworzonych laboratoryjnie arkuszy papieru nanoszono preparaty o składach podanych w przykładzie 1 przy pomocy standardowego pręta Mayera. Grubość naniesionej mokrej powłoki wynosiła 7 µm (0,007 ml preparatu/cm² arkusza). Arkusze papieru suszono następnie w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 98°C do suchości końcowej 92%.

Następnie wykonano badania mikrobiologiczne odporności na bakterie *Pseudomonas aeruginosa* PB_1 oraz grzyby strzępkowe *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404, *Aspergillus terreus* ATCC 10020, *Penicillium chrysogenum* ATCC 60739, *Penicillium aurantiogriseum* ATCC 18382, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride* – szczepy wyizolowane ze środowiska, arkuszy papieru, na które nałożono powłoki preparatów.

W ciągu 5 tygodni na żadnym z arkuszy nie stwierdzono aktywnego rozwoju ww. mikroorganizmów.

Przykład 5

Arkusze papieru przygotowano postępując jak w przykładzie 2. Na powierzchnie wytworzonych laboratoryjnie arkuszy papieru nanoszono preparaty o składach podanych w przykładzie 1 przy pomocy standardowego pręta Mayera. Grubość naniesionej mokrej powłoki wynosiła 50 µm (0,05 ml preparatu/cm² arkusza). Arkusze papieru suszono następnie w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 98°C do suchości końcowej 92%.

Badania mikrobiologiczne odporności na bakterie *Pseudomonas aeruginosa* PB_1 oraz grzyby strzępkowe *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404, *Aspergillus terreus* ATCC 10020, *Penicillium chrysogenum* ATCC 60739, *Penicillium aurantiogriseum* ATCC 18382, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride* – szczepy wyizolowane ze środowiska, arkuszy na które nałożono powłoki preparatów wykazały, iż na żadnym z papierów w ciągu 3 tygodni nie nastąpił aktywny rozwój ww. mikroorganizmów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób podwyższenia odporności włóknistych materiałów celulozowych na działanie mikroorganizmów, przy użyciu cieczy jonowych, **znamienny tym**, że na powierzchnię materiału celulozowego nanosi się powłokę środka zabezpieczającego zawierającego chlorek dodecyldimetyloamoniowy jako substancję czynną w ilości 0,5–4% wagowych, ewentualnie dibromek heksametyleno-1,6-bis(dodecyldimetyloamoniowy) jako substancję pomocniczą w ilości do 3% wagowych oraz jako resztę do 100% wagowych 0,5–4% roztwór skrobi w wodzie demineralizowanej.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że środek zabezpieczający nanosi się na powierzchnię materiału metodą natrysku, powlekania lub zanurzenia w kąpieli.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się 0,005–0,05 ml środka/cm² zabezpieczanego materiału.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się go do podwyższenia odporności włóknistych materiałów celulozowych na działanie zwłaszcza bakterii *Pseudomonas aeruginosa*.

nosa PB_1 oraz grzybów strzępkowych *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404, *Aspergillus terreus* ATCC 10020, *Penicillium chrysogenum* ATCC 60739, *Penicillium aurantiogriseum* ATCC 18382, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride*.

5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się go do podwyższenia odporności na działanie mikroorganizmów zwłaszcza papieru lub tektury.
6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w przypadku podwyższenia odporności na działanie mikroorganizmów papieru, środek zabezpieczający nanosi się w roztworze zaklejającym powierzchniowo papier lub w mieszance pigmentowej do powlekania papieru.
7. Sposób przygotowania środka do podwyższenia odporności włóknistych materiałów celulozowych na działanie mikroorganizmów sposobem opisanym w zastrzeżeniach 1–6, **znamienny tym**, że najpierw sporządza się roztwór skrobi w wodzie demineralizowanej, o stężeniu 3–15% wagowych, po czym do roztworu tego w trakcie mieszania dodaje się chlorek dodecyldimetyloamoniowy w ilości 0,5–4% wagowych w stosunku do całkowitej masy środka oraz ewentualnie dibromek heksametyleno-1,6-bis (dodecyldimetyloamoniowy) w ilości do 3% wagowych w stosunku do całkowitej masy środka, po czym całość homogenizuje się.