

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 244271 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439740**

(22) Data zgłoszenia: **2021.12.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.05 BUP 23/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.01.03 WUP 01/2024**

(51) MKP:

**D06M 15/03** (2006.01)

**D06M 11/44** (2006.01)

**D06M 13/192** (2006.01)

**C08L 5/08** (2006.01)

**A61L 15/28** (2006.01)

**A01N 43/16** (2006.01)

**A01P 1/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**BIOVALLEY SPÓŁDZIELNIA SOCJALNA,  
Warszawa, PL  
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ANNA MARZEC, Łódź, PL  
BOLESŁAW SZADKOWSKI, Łódź, PL  
MAŁGORZATA HALLER, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Piotr Rytlewski, Osielesko, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania włókniny aktywnej przeciwdrobnoustrojowo**

**PL 244271 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania włókniny aktywnej przeciwdrobnoustrojowo, zarówno w stosunku do bakterii jak i grzybów. Włóknina otrzymywana sposobem według wynalazku, przeznaczona jest szczególnie na wyroby jednorazowej odzieży dla personelu medycznego, na piżamy, pościelę, czy bieliznę używane w ośrodkach opieki zdrowotnej.

Literatura patentowa ujawnia metody otrzymywania włókien do produkcji odzieży i opatrunków o właściwościach biostatycznych. Wysoce wchłaniająca wodę i oddychająca włóknina medyczna ujawniona w opisie patentowym CN201810815169A zawiera: modyfikowane włókno polialkoholu winylowego, modyfikowane włókno morwy, modyfikowane włókno chitozanowe, karboksymetylocelulozę, każeinę, błonnik aloesowy, alginian sodu, skrobię, poliwinylpirolidon i ekstrakt roślinny.

Z opisu patentowego PL229041B1 znany jest sposób nanoszenia pokrycia antybakteryjnego (nanocząsteczek tlenku cynku) na dzianinę lub tkaninę w celu wytwarzania materiałów włókienniczych, które charakteryzują się dużą aktywnością mikrobiologiczną np. wobec bakterii pałeczki okrężnicy i gronkowca złocistego.

Z kolei w opisie patentowym CN202110017875A ujawniono metodę otrzymywania włókninowych maseczek w których rolę substancji antybakteryjnych pełnią m.in. wyciąg z wiciokrzewu, chityna, chitozan lub węglan wapnia.

W ogólności ze stanu techniki znane są biobójcze właściwości takich związków jak kwas cytrynowy (<https://doi.org/10.1111/lam.13420>), tlenek cynku, chitozan lub lawson (<https://doi.org/10.1016/j.medmal.2012.05.002>). Związki te stanowią nawet niektóre składniki kosmetyków przeznaczonych do pielęgnacji skóry i włosów (US2004219124A1). Brak jednak opracowanych technologii wytwarzania włókien, w których zawarto by łącznie te związki stosując nieskomplikowane technologicznie procesy i nie wpływając negatywnie na właściwości mechaniczne i estetyczne włókien. Częstym problemem nanoszenia powłok o właściwościach biobójczych na włókna polimerowe są: mała adhezja, pogorszenie właściwości mechanicznych włókien (elastyczności), nieestetyczny końcowy efekt wizualny oraz złożoność stosowanych procedur fizycznych i chemicznych. Przy tym efektywność biobójcza ograniczona jest tylko do niektórych szczepów bakterii lub grzybów.

Celem wynalazku było otrzymanie włókien przeznaczonych na odzież medyczną jednorazowego użytku o właściwościach ograniczających rozwój bakterii i grzybów (włókien aktywnych przeciwdrobnoustrojowo), które ponadto charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi i estetycznymi, a sam sposób wytwarzania takiej włókniny jest nieskomplikowany technologicznie. Włókniny te powinny się charakteryzować szerokim spektrum oddziaływania przeciwdrobnoustrojowego (co najmniej dla dwóch szczepów bakterii i grzybów, a nawet wirusów).

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania włókniny aktywnej przeciwdrobnoustrojowo, który charakteryzuje się tym, że sporządza się wodny roztwór zawierający: (i) kwas cytrynowy w ilości od 0,1 do 30% mas., (ii) chitozan w ilości od 0,1 do 20% mas., (iii) tlenek cynku w ilości od 0,1 do 15% mas., (iv) lawson w ilości od 0,01 do 3% mas., po czym roztwór ten nanosi się na włókninę, którą następnie suszy.

Korzystne jest, gdy roztwór sporządza się w ten sposób, że najpierw do wody dodaje się kwas cytrynowy, a po jego rozpuszczeniu chitozan, a następnie dodaje się tlenek cynku i lawson.

Opcjonalnie chitozan rozpuszcza się w wodnym roztworze kwasu cytrynowego o temperaturze co najmniej 40°C, natomiast tlenek cynku i lawson wprowadza się do roztworu o temperaturze co najmniej 50°C, przy czym po wprowadzaniu każdego składnika następuje intensywne mieszanie i homogenizacja mieszaniny roztworu.

Wskazane jest, aby roztwór nanosić na włókninę poprzez zanurzenie jej w przygotowanym roztworze o temperaturze co najmniej 30°C w czasie co najmniej 15 minut.

Korzystne jest, jeżeli włókninę po wyciągnięciu z roztworu suszy się w temperaturze co najmniej 40°C w czasie co najmniej 20 minut.

Opcjonalnie, roztwór może zawierać dodatkowo olejki eteryczne w ilości od 0,01 do 5% mas., pochodzenia roślinnego, zwłaszcza z mięty lub lawendy, które wprowadza się jako końcowy składnik roztworu, przed naniesieniem na włókninę.

Zaletą opracowanego sposobu według wynalazku jest wykorzystanie prostych środków technicznych do jego realizacji oraz naturalnych komponentów w proporcjach pozwalających uzyskać dobrą i bardzo dobrą aktywność przeciwdrobnoustrojową włókniny, zarówno w stosunku do bakterii jak i grzybów. Włóknina uzyskiwana sposobem według wynalazku efektywnie ogranicza rozwój nie tylko bakterii

i grzybów, ale również wirusów, tym samym chorób i infekcji przenoszonych przez te mikroorganizmy. Ponadto włóknina wytwarzana sposobem według niniejszego wynalazku charakteryzuje się dobrymi właściwościami użytkowymi i estetycznymi, ponieważ właściwości mechaniczne włókniny nie ulegają pogorszeniu, z drugiej strony zintensyfikowana jest jej barwa. Należy podkreślić, że włókniny wytwarzane sposobem według wynalazku charakteryzują się szerokim spektrum oddziaływania biobójczego, co potwierdzono eksperymentalnie dla dwóch szczepów bakterii i dwóch szczepów grzybów. Natomiast wprowadzenie naturalnych olejków eterycznych nadaje włókninie, wytwarzanej sposobem według wynalazku, zapach, zapewniając jednocześnie dobre właściwości biobójcze.

Sposób według wynalazku w przykładach realizacji przebiega w trzech zasadniczych etapach:

- 1) Przygotowanie roztworu składającego się z:
  - wody,
  - kwasu cytrynowego (kwasu 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksyłowy),
  - chitozanu (o masie cząsteczkowej od 310000–375000 Da),
  - tlenku cynku (w postaci proszku nanometrycznego),
  - lawsonu (2-hydroksy-1,4-naftochinonu),
  - olejku miętowego lub lawendowego.
- 2) Naniesienie przygotowanego roztworu na włókninę polipropylenowo-wiskozową poprzez zanurzenie jej w roztworze.
- 3) Suszenie włókniny.

Składy stosowanych kompozycji roztworu zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Kompozycja roztworu wykorzystywana w przykładach realizacji sposobu według wynalazku

<b>Składnik roztworu</b>	<b>Możliwy zakres udziału (% mas.)</b>	<b>Jeden z preferowanych udziałów (% mas.)</b>	<b>Drugi z preferowanych udziałów (% mas.)</b>
woda	w pozostałym zakresie	83,6	85,3
kwas cytrynowy	0,1-30	12,5	10,2
chitozan	0,1-20	2,5	3,4
tlenek cynku	0,01-15	0,8	0,1
lawson	0,01-3	0,2	0,1
olejek miętowy lub lawendowy	0,01-5	0,4	0,9

#### Preferowany przykład nr 1

W zlewce zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr oraz system grzania umieszczono 100 ml wody oraz 15 g kwasu cytrynowego i mieszano 15 minut. Następnie roztwór ogrzano do temperatury 70°C i w trakcie mieszania dodano 3 g chitozanu, reakcję prowadzono przez 20 minut. Podczas mieszania w temperaturze 70°C, dodano 1 g tlenku cynku i 0,2 g lawsonu, reakcję w tej temperaturze prowadzono przez 30 minut.

Następnie po schłodzeniu roztworu do temperatury 30°C dodano do niego 0,5 g olejku miętowego, wymieszano, a następnie zanurzono w nim włókninę w czasie 20 minut. W innej opcji realizacji sposobu według wynalazku, zamiast zanurzania, roztwór natryskiwano na włókninę po obu jej stronach.

W ostatnim etapie, po naniesieniu roztworu, włókninę suszy się w temperaturze 40°C w czasie 20 minut.

Otrzymana włóknina wykazywała bardzo dobrą aktywność przeciwdrobnoustrojową zarówno w stosunku do bakterii jak i grzybów (tab. 2).

Tabela 2. Aktywność biobójcza w stosunku do bakterii *E. coli* i *S. aureus* oraz grzybów *C. albicans* i *A. niger* (badania wykonano zgodnie z normami PN-EN ISO 20645:2006 (bakterie) oraz PN-EN ISO 14119:2005 (grzyby))

<b>Aktywność biobójcza w stosunku do</b>			
<b><i>E. coli</i></b>	<b><i>S. aureus</i></b>	<b><i>C. albicans</i></b>	<b><i>A. niger</i></b>
+++	+++	+++	+++

Bardzo dobra aktywność +++, Dobra aktywność ++, Niska aktywność +, Brak aktywności -

#### Preferowany przykład nr 2

W zlewce zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr oraz system grzania umieszczono 100 ml wody oraz 12 g kwasu cytrynowego i mieszano 5 minut. Następnie roztwór ogrzano do temperatury 40°C i w trakcie mieszania dodano 4 g chitozanu, a reakcję prowadzono przez 40 minut. Podczas mieszania w temperaturze 50°C, dodano 0,1 g tlenku cynku i 0,06 g lawsonu, a reakcję prowadzono w tej temperaturze przez 30 minut.

Następnie po schłodzeniu roztworu do temperatury 40°C dodano do niego 1 g olejku lawendowego, wymieszano, a następnie zanurzono w nim włókninę w czasie 15 minut. W innym przykładzie realizacji sposobu według wynalazku, zamiast zanurzania, roztwór natryskiwano na włókninę po obu jej stronach.

W ostatnim etapie, po naniesieniu roztworu, włókninę suszy się w temperaturze 40°C w czasie 120 minut.

Otrzymana włóknina wykazywała bardzo dobrą aktywność przeciwdrobnoustrojową w stosunku do bakterii oraz bardzo dobrą i dobrą w stosunku do grzybów (tab. 2).

Tabela 3. Aktywność biobójcza w stosunku do bakterii *E. coli* i *S. aureus* oraz grzybów *C. albicans* i *A. niger* (badania wykonano zgodnie z normami PN-EN ISO 20645:2006 (bakterie) oraz PN-EN ISO 14119:2005 (grzyby))

<b>Aktywność biobójcza w stosunku do</b>			
<b><i>E. coli</i></b>	<b><i>S. aureus</i></b>	<b><i>C. albicans</i></b>	<b><i>A. niger</i></b>
+++	+++	+++	++

Bardzo dobra aktywność +++, Dobra aktywność ++, Niska aktywność +, Brak aktywności -

Z przeprowadzonych badań eksperymentalnych nieoczekiwanie uzyskano również bardzo dobrą aktywność przeciwwirusową tkanin wytwarzanych sposobem według wynalazku (ponad 99% redukcja miana wirusa). Wirusem testowym był wirus grypy ludzkiej typu A (Human influenzavirus A/H1N1, szczep A/PR/8/34; ATCC-VR-1469™, Orthomyxoviridae). Wyniki badań aktywności przeciwwirusowej badanych materiałów przeciwko A/H1N1 (n=9) dla tkanin uzyskanych preferowanym sposobem nr 1 (tkanina T1) oraz sposobem nr 2 (tkanina T2) zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Aktywność przeciwwirusowa badanych materiałów przeciwko A/H1N1 (n=9)

Badana tkanina	Miano wirusa po 2h inkubacji	Redukcja miana wirusa	Redukcja miana wirusa
	logTCID <sub>50</sub>	logTCID <sub>50</sub>	%
<b>T1</b>	1,72	2	99,00
<b>T2</b>	0,5	3,2	99,93
<b>Referencja</b>	3,72	-	-
<b>A/H1N1 (kontrola)</b>	3,83	-	-

Badania te przeprowadzono zgodnie z normą ISO 18184, natomiast redukcję miana wirusa powodowaną przez badane materiały obliczono przy użyciu metody Spearmana-Kärbera.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania włókniny aktywnej przeciwdrobnoustrojowo, **znamienny tym**, że sporządza się wodny roztwór zawierający:
  - kwas cytrynowy w ilości od 0,1 do 30% mas.,
  - chitozan w ilości od 0,1 do 20% mas.,
  - tlenek cynku w ilości od 0,1 do 15% mas.,
  - lawson w ilości od 0,01 do 3% mas.,
 po czym roztwór ten nanosi się na włókninę, którą następnie się suszy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór sporządza się w ten sposób, że najpierw do wody dodaje się kwas cytrynowy, a po jego rozpuszczeniu chitozan, a następnie dodaje się tlenek cynku i lawson.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że chitozan rozpuszcza się w wodnym roztworze kwasu cytrynowego o temperaturze co najmniej 40°C, natomiast tlenek cynku i lawson wprowadza się do roztworu o temperaturze co najmniej 50°C, przy czym po wprowadzaniu każdego składnika następuje intensywne mieszanie i homogenizacja mieszaniny roztworu.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że roztwór nanosi się na włókninę poprzez jej zanurzenie w przygotowanym roztworze o temperaturze co najmniej 30°C w czasie co najmniej 15 minut.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że po wyciągnięciu z roztworu włókninę suszy się w temperaturze co najmniej 40°C w czasie co najmniej 20 minut.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór zawiera dodatkowo olejki eteryczne w ilości od 0,01 do 5%mas., pochodzenia roślinnego, zwłaszcza z mięty lub lawendy, które wprowadza się jako końcowy składnik roztworu, przed naniesieniem na włókninę.