

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 439683 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **439683**(22) Data zgłoszenia: **2021.11.30**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.05 BUP 23/2023**

(51) MKP:

D01D 5/00 (2006.01)**D04H 1/728** (2012.01)**D04H 1/4266** (2012.01)**C08L 3/04** (2006.01)**A61L 15/28** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM.STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y):

**URSZULA STACHEWICZ, Kraków, PL
EWA SROCZYK, Gorlice, PL**

(74) Pełnomocnik:

Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi i zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi w medycynie jako opatrunku

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi, metodą elektroprzędzenia, z roztworu będącego mieszaniną skrobi i kwasu mrówkowego, który charakteryzuje się tym, że przygotowuje się roztwór o stężeniu 18–22% wagowych ze skrobi kukurydzianej i stężonego kwasu mrówkowego, którego stężenie wynosi 98–99% wagowych, miesza w temperaturze 20–25°C z prędkością 100–200 obr./min przez 0,5–10,0 godzin, następnie homogeniczny roztwór odstawia się na 15–30 godzin, po czym poddaje elektroprzędzeniu w warunkach wilgotności powietrza 50–70%, przy różnicy potencjałów pomiędzy igłą, a kolektorem 15–17 kV, odległością pomiędzy igłą, a kolektorem 8–12 cm oraz prędkością przepływu roztworu polimerowego 0,50–0,70 ml/h. Uzyskuje się membranę o porowatości co najmniej 60% oraz średniej średnicy włókien w zakresie 0,43–1,60 µm, którą przechowuje się w temperaturze 20–25°C w szczelnym opakowaniu bez dostępu wilgoci. Membrana jest stosowana w medycynie jako opatrunek do leczenia wilgotnych, rozległych i trudnogojących się ran, po wycięciu z niej elementu o wymiarach dopasowanych do rany, który sterylizuje się promieniowaniem UV i ewentualnie dodaje środek wspomagający leczenie, a następnie nakłada bezpośrednio na wilgotną ranę, a korzystnie zwilża wodą w temperaturze 20–40°C, w ilości co najmniej 6 µl/cm³.

Sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi i zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi w medycynie jako opatrunku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi, o dużej porowatości. Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi w medycynie jako opatrunku, do leczenia wilgotnych, rozległych i trudnogojących się ran.

Skrobia jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych biopolimerów występujących w przyrodzie. Zaliczana jest do polisacharydów pochodzenia roślinnego i składa się z merów glukozy połączonych wiązaniami α -glikozydowymi i pełniącym w roślinach rolę magazynu energii. Stosowana jest przede wszystkim jako środek zagęszczający w przemyśle spożywczym. Wykorzystywana jest również w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i papierniczym. Skrobia jest polimerem biodegradowalnym. Dodana do innych polimerów sprawia, że tworzywa sztuczne z dodatkiem skrobi w bardzo krótkim czasie ulegają biodegradacji. Skrobię można modyfikować na drodze procesów fizycznych, chemicznych lub biochemicznych, aby polepszyć jej właściwości użytkowe.

Znana jest z opisu patentowego KR100824719 B1 biodegradowalna nanowłóknina zawierająca skrobię, przeznaczona na materiały sanitarne i do pakowania żywności, o kontrolowanej szybkości biodegradacji. Nanowłóknina została wytworzona w procesie elektroprzędzenia z roztworu, przygotowanego przez rozpuszczenie skrobi, polialkoholu winylowego i czynnika sieciującego w postaci kwasu boronowego w wodzie.

Metoda elektroprzędzenia polega na wyciąganiu włókien w polu elektrycznym z roztworu polimeru. Roztwór jest wyciskany przez dyszę, o przepływie roztworu kontrolowanym przez pompę infuzyjną. Do dyszy przyłożone jest wysokie napięcie. Różnica potencjałów między dyszą przedziałniczą a kolektorem powoduje wyciągnięcie roztworu do bardzo cienkich włókien, które są zbierane w postaci membrany na kolektorze.

Ze zgłoszenia patentowego CN106436021 A znana jest włóknina wytworzona metodą elektropzędzenia z 60-80 części wagowych skrobi kukurydzianej i 20-40 części wagowych gumy guar. W pierwszej kolejności przygotowano składniki. Do skrobi kukurydzianej dodano wodę destylowaną, całość mieszano i ogrzewano, przy prędkości obrotowej mieszania 200 obr./min., uzyskując żół z skrobi. Następnie gumę guar dodano do wody destylowanej, zawiesinę wymieszano i odwirowano wytrącone zanieczyszczenia białkowe. Przygotowane składniki wymieszano, a uzyskany roztwór poddano elektropzędzeniu. Otrzymano włókninę, która może być stosowana w opakowaniach do przechowywania żywności, zapewniając im świeżość, a ponadto służąc jako nośnik i system przenoszenia składników funkcjonalnych, takich jak naturalny środek przeciwbakteryjny i przeciwutleniacz.

Znany jest z publikacji W. Cárdenas i in., pt.: „Preparation of potato starch microfibers obtained by electro wet spinning”, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 138: 12001, DOI: 10.1088/1757-899X/138/1/012001 sposób wytwarzania porowatych membran ze skrobi ziemniaczanej metodą elektropzędzenia do roztworu koagulującego. Przygotowano roztwór skrobi w dimetylosulfotlenku, a roztworem koagulującym był wodny 70 % roztwór etanolu. Roztwór koagulujący miał na celu zestalenie włókien. Elektropzędzenie do roztworu koagulującego było prowadzone przy zastosowaniu różnych zestawów parametrów (napięcia, prędkości przepływu, odległości między igłą i kolektorem). Wszystkie procesy skutkowały otrzymaniem włókien połączonych, stopionych, o niejednorodnej morfologii i średnicy, a nawet braku ciągłości włókien. Kontakt strumienia roztworu skrobi z roztworem etanolu w momencie osadzania na kolektorze nie powodował całkowitego zestalenia, co było przyczyną połączeń między włóknami.

Znany jest z publikacji międzynarodowego zgłoszenia WO2013130586 A1 sposób wytwarzania i kompozycji włókien lub cząstek skrobi w procesie elektropzędzenia lub elektrorozpylania (elektrospray'u)

do roztworu koagulującego. Kompozycja jest przeznaczona do stosowania w dostarczaniu leków, filtracji lub elektronice. Sposób obejmuje wytworzenie roztworu skrobi o stężeniu 1 - 40% wagowych, ogrzewanie go do temperatury wyższej od temperatury topnienia lub temperatury rozpuszczania skrobi w rozpuszczalniku, a następnie elektroprzędzenie do roztworu koagulującego w celu wytworzenia i kompozycji włókien lub cząstek skrobi. Końcowym etapem jest mycie kompozycji w celu usunięcia rozpuszczalnika. Korzystnie skrobię rozpuszcza się w rozpuszczalniku takim jak np.: DMSO, wodny roztwór DMSO, wodny roztwór N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO), N, N-dimetyloacetamid z 3% LiCl, dimetyloformamid (DMF) i wodny roztwór DMF. Roztwór koagulujący korzystnie jest w postaci np. metanolu, etanolu, 1-propanolu, alkoholu izopropylowego, alkoholu butylowego, alkoholu amylowego, pentanolu, heksanolu, heptanolu lub ich mieszaniny. Sposób obejmuje również dodanie do roztworu koagulującego wypełniaczy takich jak np. leki, kompozycje farmaceutyczne, środki zapachowe, barwniki, środki rolnicze, pestycydy, katalizatory, barwniki fluorescencyjne lub ich kombinacje.

Znana jest z opisu patentowego EP2921136 B1 włóknista membrana do regeneracji tkanek, wytwarzana metodą elektroprzędzenia, utworzona przez przeplatanie włókien o średnicach 10 nm-100 μ m, która ma porowatą strukturę. Włókna mogą być wykonane z materiałów biodegradowalnych, materiałów niebiodegradowalnych lub ich kombinacji, takich jak m.in. kwas polimlekowy, polikaprolakton, kwas poliglikolowy, poliuretan, polimetakrylan metylu, alkohol poliwinylowy, skrobia, celuloza, alginian. Sposób wytwarzania włóknistej membrany obejmuje następujące etapy: rozpuszczanie polimeru w rozpuszczalniku, w celu uzyskania jednorodnego roztworu, umieszczenie roztworu w strzykawce i przeprowadzenie elektroprzędzenia w celu uzyskania membrany włóknistej, następnie poddanie jej rozciąganiu i ewentualnie zamrożenie oraz poddanie liofilizacji próżniowej. Elektroprzędzenie prowadzi się przy różnicy potencjałów pomiędzy igłą, a kolektorem 5-45 kV, odległości pomiędzy igłą, a

kolektorem 5-30 cm oraz prędkością przepływu roztworu polimerowego 0,1-15,0 ml/h.

Nieoczekiwanie okazało się, że można wytworzyć włókninę ze skrobi, która kurczy się pod wpływem wody, co otwiera zupełnie nowe możliwości jej zastosowania.

Celem jaki realizuje wynalazek jest wytworzenie kurczliwej membrany ze skrobi w prosty, jednoetapowy i tani sposób. Celem wynalazku jest również zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi w medycynie jako opatrunku, do leczenia wilgotnych, rozległych i trudnogojących się ran.

Istota sposobu wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi, metodą elektroprzędzenia, z roztworu będącego mieszaniną skrobi i kwasu mrówkowego, charakteryzuje się tym, że przygotowuje się roztwór o stężeniu 18-22% wagowych ze skrobi kukurydzianej oraz stężonego kwasu mrówkowego, którego stężenie wynosi 98-99% wagowych i miesza w temperaturze 20-25°C z prędkością 100-200 obr./min. przez 0,5–10,0 godzin. Następnie homogeniczny roztwór odstawia się na 15–30 godzin, po czym poddaje elektroprzędzeniu w warunkach wilgotności powietrza 50-70%, przy różnicy potencjałów pomiędzy igłą, a kolektorem 15-17 kV, odległością pomiędzy igłą, a kolektorem 8-12 cm oraz prędkością przepływu roztworu polimerowego 0,50-0,70 ml/h, uzyskując membranę o porowatości co najmniej 60% oraz średniej średnicy włókien 0,43–1,60 μm , którą przechowuje się w temperaturze 20-25°C w szczelnym opakowaniu bez dostępu wilgoci.

Istotą rozwiązania jest także zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi, wytworzonej sposobem opisanym w zastrz. 1, w medycynie jako opatrunku do leczenia wilgotnych, rozległych i trudnogojących się ran, po wycięciu z niej elementu o wymiarach dopasowanych do rany, który sterylizuje się promieniowaniem UV i ewentualnie dodaje środek wspomagający leczenie, a następnie nakłada bezpośrednio na wilgotną ranę. Substancjami leczącymi mogą być środki odkażające, antybiotyki,

maści, kremy lub oleje naturalne wspomagające terapię, w zależności od charakteru rany.

Korzystnie, po nałożeniu na ranę, membranę zwilża się wodą w temperaturze 20-40°C, w ilości co najmniej 6 $\mu\text{l}/\text{cm}^3$.

Sposób według wynalazku, pozwala na uzyskanie membran o unikalnych właściwościach, w prosty sposób. Jest to jednoetapowy proces elektroprzędzenia, do którego używa się taniego, biodegradowalnego polimeru naturalnego. Membrana po wytworzeniu nie wymaga dodatkowych modyfikacji chemicznych bądź fizycznych. Stężenie skrobi oraz dobór rozpuszczalnika w postaci stężonego kwasu mrówkowego zapewniają otrzymanie jednolitych włókien o średnicy w zakresie 0,43–1,60 μm . Jest to kluczowa cecha, ponieważ średnica włókien bezpośrednio determinuje rozmiar porów membrany, który jest ważny dla zastosowań biomedycznych. Etap odstawienia roztworu polimeru przed elektroprzędzeniem na czas 15-30 godzin pozwala na uzyskanie optymalnej lepkości roztworu, co jest czynnikiem również wpływającym na rozmiar włókien i porów w membranie. Z kolei wilgotność otoczenia podczas procesu wytwarzania membrany, w czasie elektroprzędzenia, wartość napięcia między igłą a kolektorem oraz prędkość przepływu polimeru kontrolują morfologię włókien oraz jej zachowanie wobec wody. Membrana kurczy się pod wpływem wilgoci, a następnie utrzymuje już na stałe swój kształt.

Membrana może być stosowana w medycynie jako opatrunek, do leczenia wilgotnych, rozległych i trudnogojących się ran. Membrany ze skrobi chronią ranę w sposób mechaniczny tworząc barierę przed wnikaniem patogenów. Ponadto, stanowią rezerwuuar substancji leczniczych, co skutkuje przedłużonym ich uwalnianiem. Ponieważ rozległe rany są zwykle wilgotne, membrana kurczy się pod wpływem wilgoci pochodzącej z rany oraz temperatury skóry 32°C, jednocześnie osuszając ranę. Takie warunki są wystarczające, aby kurcząca się membrana wspomagała zbliżanie się do siebie brzegów ran, a więc w konsekwencji,

zespalande ran, przyspieszające proces gojenia. Podczas kurczenia się membrany, jej pory ulegają zmniejszeniu, co powoduje wyciskanie substancji leczących z membrany, które są absorbowane przez skórę. Korzystna jest początkowa porowatość membrany, która jest znacząca dla przechowywania substancji leczniczych oraz dla wymiany gazowej między skórą a otoczeniem. Membrana ze skrobi jest materiałem oddychającym, przepuszczalnym dla powietrza. Nawet po skurczeniu się membrany, wciąż zachowuje ona porowatość, która nadal pozwala na swobodną wymianę gazową. Pozostała część substancji leczniczych, niewyciśnięta przez skurcz membrany, dostaje się do skóry poprzez mechanizmy dyfuzji oraz inercji. Membrana może być również stosowana w przypadku suchych ran. Wtedy membranę należy po nałożeniu spryskać sterylną wodą o temperaturze w zakresie 20-40 °C, aby wywołać jej skurcz.

Sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi objaśniono w szczegółach w poniższych przykładach wykonania oraz na rysunku, na którym na fig. 1a przedstawiono zdjęcie mikroskopowe suchej membrany wytworzonej sposobem opisanym w przykładzie 1, na fig. 1b rozkład średnic porów tej membrany, na fig. 2a zdjęcie mikroskopowe membrany ze skrobi po skurczeniu, na fig. 2b rozkład średnic jej porów, na fig. 3a fotografię opatrunku przed skurczeniem, a na fig. 3b fotografię opatrunku po skurczeniu.

Przykład 1

Przygotowano roztwór skrobi kukurydzianej o stężeniu 20% w kwasie mrówkowym 99%. Składniki mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 22°C, z prędkością 200 obr./min., do uzyskania homogenicznego roztworu. Następnie roztwór odstawiono na 20 godzin, a po tym czasie nabrano do strzykawki 2 ml roztworu i zatkało ją sterylną igłą. Do igły podłączono wąż, a do niego drugą igłą tak, aby przewód kończył się tępym końcem igły. Między igłą a kolektorem wytworzono różnicę potencjałów o wartości 16 kV, przykładając napięcie dodatnie do

dyszy +14kV a do kolektora ujemne -2kV. Igłę ustawiono w odległości 10 cm od kolektora. Elektroprężenie prowadzono przez 1,5 godziny w warunkach wilgotności powietrza 60% przy prędkości przepływu roztworu przez strzykawkę 0,60 ml/h. Otrzymano membranę o grubości $25,88 \pm 2,62 \mu\text{m}$, porowatości $73,7 \pm 7,9\%$, średniej średnicy włókien $0,73 \pm 0,21 \mu\text{m}$ oraz średnicy porów $3,03 \pm 2,19 \mu\text{m}$, której zdjęcie mikroskopowe wraz z rozkładem średnic porów na fig.1a i fig.1b. Wytworzoną membranę umieszczono w szczelnym opakowaniu bez dostępu wilgoci i przechowywano w temperaturze pokojowej 25°C.

Przykład 2

Z membrany wytworzonej sposobem opisanym w przykładzie 1, po wyciągnięciu z opakowania, wycięto kwadrat o wymiarach 4x4 cm, poddano go sterylizacji z wykorzystaniem promieniowania UV przez 10 minut i nałożono maść z antybiotykiem, a następnie przyłożono do rany. Pod wpływem wilgoci rany i temperatury ludzkiego ciała, membrana skurczyła się i spowodowała zbliżenie się do siebie brzegów ran, wspomagając i umożliwiając bardziej efektywne jej leczenie.

Przykład 3

Z membrany wytworzonej sposobem opisanym w przykładzie 1, po wyciągnięciu z opakowania wycięto kwadrat o wymiarach 4x4 cm, poddano go sterylizacji z wykorzystaniem promieniowania UV przez 10 minut i nałożono maść z antybiotykiem, a następnie przyłożono membranę do rany. Opatrunek zwilżono wodą destylowaną (klasa I) o temperaturze 20-40°C w ilości 96 μl . Pod wpływem zwilżenia i temperatury skóry, membrana skurczyła się i spowodowała zbliżenie się do siebie brzegów ran, wspomagając i umożliwiając bardziej efektywne jej leczenie. Dodatkowo środek wspomagający leczenie był wyciskany z porów membrany podczas jej kurczenia się.

Na fig. 2 a i 2 b pokazano membranę po skurczeniu. Jej porowatość wynosi $29,7 \pm 2,9\%$, a średnica porów $2,17 \pm 1,33 \mu\text{m}$.

Przykład 4

Z membrany wytworzonej sposobem opisanym w przykładzie 1, po wyciągnięciu z opakowania wycięto kwadrat o wymiarach 4x4 cm, poddano sterylizacji z wykorzystaniem promieniowania UV przez 10 minut. Rozległą ranę spryskano środkiem odkażającym, a następnie nałożono na nią membranę. Pod wpływem wilgoci rany i środka odkażającego oraz temperatury ludzkiego ciała, membrana skurczyła się i spowodowała zbliżenie się do siebie brzegów ran, wspomagając bardziej efektywne jej leczenie. Dodatkowo, membrana stanowiła ochronę rany przed patogenami, które opóźniają gojenie rany oraz wpływają na pogorszenie stanu zdrowia pacjenta.

Na fig. 3a pokazano fotografię opatrunku przed skurczeniem, a na fig. 3b po jego skurczeniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kurczliwej membrany ze skrobi, metodą elektroprzędzenia, z roztworu będącego mieszaniną skrobi i kwasu mrówkowego, znamienny tym, że przygotowuje się roztwór o stężeniu 18-22% wagowych ze skrobi kukurydzianej i stężonego kwasu mrówkowego, którego stężenie wynosi 98-99% wagowych, miesza w temperaturze 20-25°C z prędkością 100-200 obr./min. przez 0,5–10,0 godzin, następnie homogeniczny roztwór odstawia się na 15–30 godzin, po czym poddaje elektroprzędzeniu w warunkach wilgotności powietrza 50-70%, przy różnicy potencjałów pomiędzy igłą, a kolektorem 15-17 kV, odległością pomiędzy igłą, a kolektorem 8-12 cm oraz prędkością przepływu roztworu polimerowego 0,50-0,70 ml/h, uzyskując membranę o porowatości co najmniej 60% oraz średniej średnicy włókien 0,43–1,60 μm , którą przechowuje się w temperaturze 20-25°C w szczelnym opakowaniu bez dostępu wilgoci.
2. Zastosowanie kurczliwej membrany ze skrobi, wytworzonej sposobem opisanym w zastrz. 1, w medycynie jako opatrunku do leczenia wilgotnych, rozległych i trudnogojących się ran, po wycięciu z niej elementu o wymiarach dopasowanych do rany, który sterylizuje się promieniowaniem UV i ewentualnie dodaje środek wspomagający leczenie, a następnie nakłada bezpośrednio na wilgotną ranę.
3. Zastosowanie według zastrz. 2, znamienne tym, że po nałożeniu na ranę, membranę zwilża się wodą w temperaturze 20-40°C, w ilości co najmniej 6 $\mu\text{l}/\text{cm}^3$.

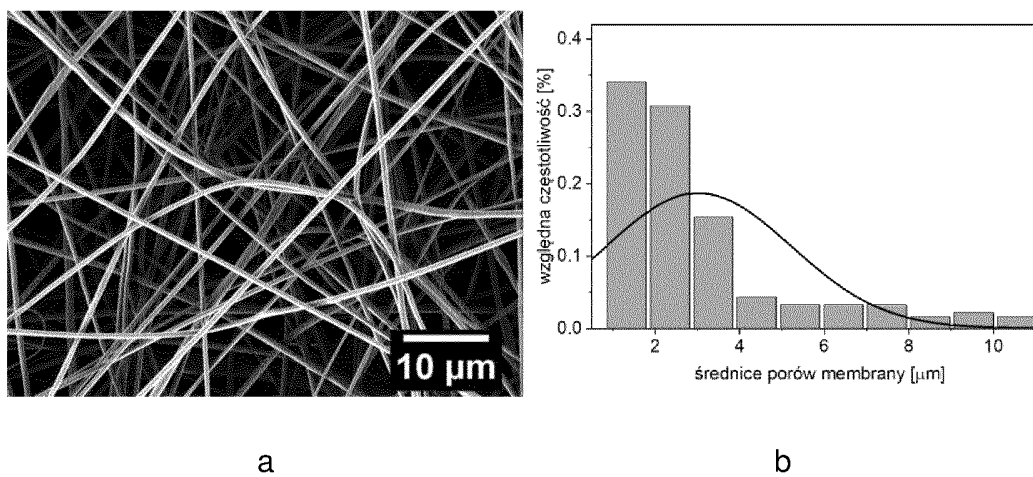


Fig. 1

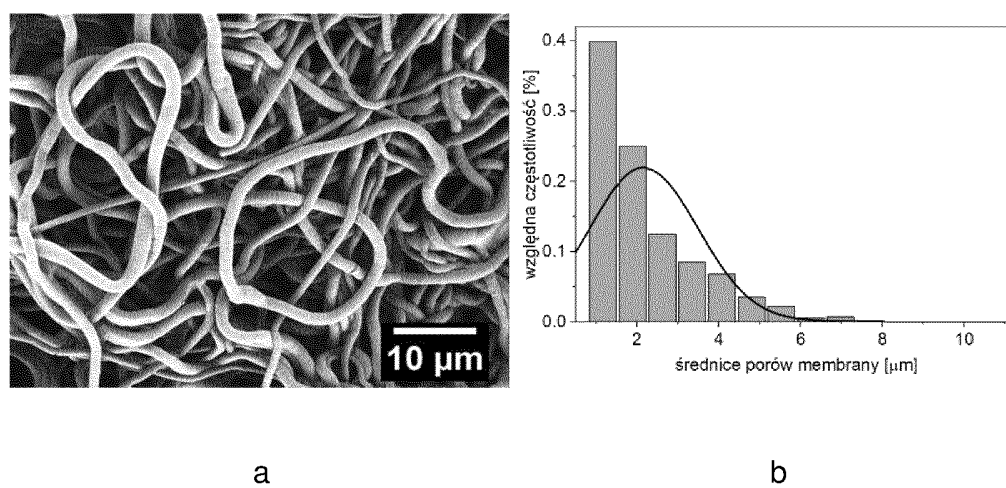


Fig. 2

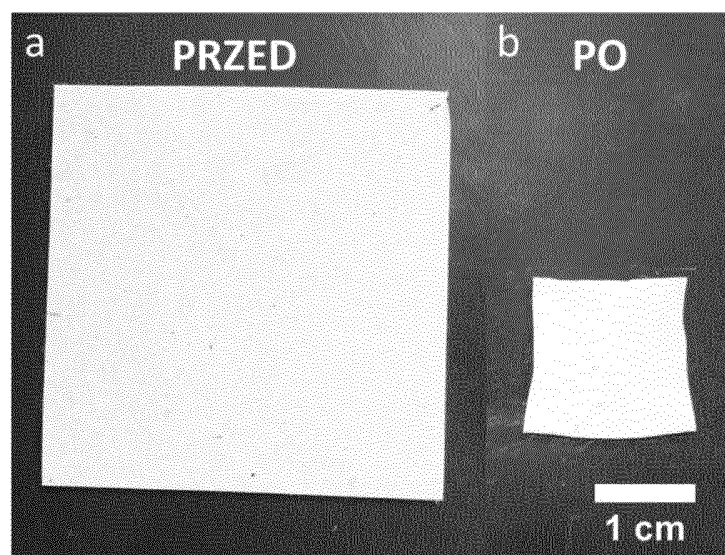
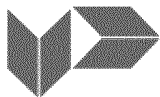


Fig. 3



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.439683

Klasyfikacja zgłoszenia: D01D5/00 (2006.01), D04H1/728 (2012.01), D04H1/4266 (2012.01) C08L3/04 (2006.01), A61L15/28 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: D01D, D04H, C08L, A61L		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Google Scholar		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	CN113026210 A (UNIV WUHAN POLYTECHNIC), 25.06.2021r.	1-3
A	US2018044818 A1 (NanoSpun Technologies Ltd), 15.02.2018r.	1-3
A	CN106436021 A (TIANJIN JIE SHENG DONG HUI (GASIN-DH) PRESERVATION TECH CO LTD), 22.02.2017r.	1-3
A	L. M. Fonseca i inni, Food Research International 116 (2019) 1318–1326; "Electrospinning of native and anionic corn starch fibers with different amylose contents"	1-3
A	Guodong Liu i inni, Journal of Controlled Release 252 (2017) 95–107; "Electrospun starch nanofibers: Recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications"	1-3
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a: Marzena Ulanowska

data 27.05.2022r.

Ekspert

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 30.11.2021r.