

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **223877**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406794**

(22) Data zgłoszenia: **07.01.2014**

(51) Int.Cl.  
**A01N 25/08 (2006.01)**  
**A01N 33/12 (2006.01)**  
**A01P 1/00 (2006.01)**

(54) **Środek biobójczy do modyfikacji włókien filtracyjnych z polimerów biodegradowalnych  
oraz sposób otrzymywania środka do modyfikacji włókien filtracyjnych  
z polimerów biodegradowalnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**18.08.2014 BUP 17/14**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.11.2016 WUP 11/16**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BOGUMIŁ BRYCKI, Poznań, PL  
KATARZYNA MAJCHRZYCKA,  
Dobra-Nowiny, PL  
AGNIESZKA BROCHOCKA, Łódź, PL  
WIKTOR ORLIKOWSKI, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Bocheńska**

**PL 223877 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest środek biobójczy do modyfikacji włókien filtracyjnych z polimerów biodegradowalnych oraz sposób otrzymywania środka do modyfikacji włókien filtracyjnych z polimerów biodegradowalnych, przeznaczonych do wykorzystania jako materiał konstrukcyjny biodegradowalnego, w środowisku kompostu, sprzętu ochrony układu oddechowego przed bioaerozolem.

Szacuje się, że liczba osób narażonych na wdychanie szkodliwego bioaerozolu, biorąc pod uwagę jedynie pracowników służby zdrowia, to około 20 tys. Nie jest to jednak jedyny obszar działalności człowieka związany z koniecznością kontaktu ze szkodliwym bioaerozolem. Problem ten dotyczy także takich dziedzin gospodarki jak: biotechnologie, przemysł kosmetyczny, farmaceutyczny i spożywczy, budowlany, a także usługowy. Coraz częściej półmaski filtrujące stosowane są też do użytku prywatnego podczas epidemii grypy.

Sprzęt ochrony układu oddechowego stosowany powszechnie do ochrony przed bioaerozolem jest z reguły jednorazowego użytku, a dodatkowo w wielu przypadkach istnieje potrzeba kilkukrotnej wymiany sprzętu na nowy w czasie jednej zmiany roboczej. Powoduje to konieczność zapewnienia odpowiedniego sposobu magazynowania i utylizacji zużytych egzemplarzy sprzętu. Jest to szczególnie ważne w przypadku, gdy podczas stosowania środków ochrony indywidualnej w środowisku pracy, następuje proces stopniowego osadzania się szkodliwych mikroorganizmów i produktów ich metabolizmu, co powoduje, że zużyty sprzęt może okazać się niebezpieczny dla ludzi, zwierząt i środowiska naturalnego. W tym aspekcie ważne jest opracowanie i wdrożenie do stosowania filtrującego sprzętu ochrony układu oddechowego o cechach biodegradacji w środowisku kompostowym. Jednocześnie sprzęt ten powinien posiadać właściwości biobójcze w odniesieniu do mikroorganizmów chorobotwórczych. Aby zapewnić tę właściwość konieczne jest domieszkowanie polimeru i/lub włókien stosowanych do produkcji materiałów filtracyjnych środkiem biobójczym (czynnym biologicznie) lub poddanie gotowych wyrobów (włókien lub produktów, np. filtrów lub półmasek filtrujących) modyfikacji z wykorzystaniem środka biobójczego.

Pierwszym związkiem o działaniu przeciwdrobnoustrojowym był ditlenek siarki. Związek ten był wykorzystywany przez kilkanaście następnich stuleci jako główny czynnik zapobiegający infekcjom. Następnie krokiem milowym było zastosowanie soli i tlenków metali ciężkich, między innymi, rtęci, ołowiu, arsenu, miedzi i żelaza, a następnie związków fenolu do dezynfekcji pomieszczeń i pola operacyjnego. Obecnie zsyntetyzowanych jest kilka milionów związków, wśród których, co najmniej kilka tysięcy wykazuje dobrą aktywność biobójczą.

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 179 483 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 opisu zgłoszenia patentowego nr P388072 rozwiązanie polegające na wprowadzeniu w strugę polimeru środka biobójczego i trwałego połączenia go z polimerem polipropylenu poprzez zastosowanie specjalnej konstrukcji głowicy włóknotwórczej. 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. Są one podstawowym materiałem konstrukcyjnym sprzętu ochrony układu oddechowego.

Znany jest z polskiego opisu patentowego środek biobójczy do wytwarzania niebiodegradowalnych włókien filtracyjnych oraz sposób jego wytwarzania. Składa się on z perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 100  $\mu\text{m}$ , z naniesionym na jego powierzchnię preparatem biobójczym (wodno-alkoholowy roztwór substancji czynnych). Zawartość substancji czynnych wynosiła od 2 do 8% wagowych, a perlitu od 92 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego. Konieczność opracowania nowego preparatu biobójczego do zastosowania w produkcji włókien filtracyjnych wynika ze zmiany surowca polimerowego z niebiodegradowalnego polipropylenu na polimer biodegradowalny w środowisku kompostu. Środek biobójczy powinien mieć takie właściwości, aby z jednej strony zapewniony był

efekt biobójczy podczas użytkowania sprzętu filtrującego, z drugiej zaś brak było negatywnego wpływu na mikroorganizmy wchodzące w skład kompostu. Jednocześnie konieczne jest zachowanie warunków, aby wszystkie substancje czynne, wchodzące w skład preparatu biobójczego, spełniały wymagania Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 z dnia 22 maja 2012 r. w sprawie udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych.

Substancje czynne wchodzące w skład preparatów biobójczych charakteryzują się zróżnicowaną hydrofilowością, hydrofobowością i przenikalnością elektryczną. Właściwy dobór powyższych parametrów jest podstawowym warunkiem gwarantującym skuteczną adhezję mikrobiocydów na powierzchni hydrofilowego perlitu. Preparat biobójczy składa się z perlitu o średnicy ziaren nie mniejszej niż 30  $\mu\text{m}$  i nie większej niż 50  $\mu\text{m}$  z naniesionym na jego powierzchnię preparatem biobójczym składającym się z 0.3–45.8% wagowych N-3-aminopropyl-N-dodecylo-1,3-propanodiaminy, 0.2–28.5% wagowych propionianu N,N-didecylo-N-metylo-N-poli(oksyetylo) amoniowego, 0.1–36.7% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 0.1–15.9% wagowych monoetanolaminy, 0.2–15.5% wagowych glikolu etylenowego, 0.7–23.6% wagowych gliceryny i 0.8–15.9% wagowych kwasu octowego, przy czym zawartość substancji czynnych wynosi od 2.0 do 30.0% wagowych a perlitu od 70.0 do 98.0% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego. Nieoczywistym był fakt, że taki dobór substancji czynnych wywołał efekt synergizmu, którego rezultatem jest ponad dziesięciokrotne obniżenie najmniejszego stężenia biobójczego w czasie 5 min. w porównaniu z aktywnością biobójczą mieszaniny substancji czynnych, która nie zawierała jednego z powyższych składników. Najmniejsze stężenie biobójcze ( $\text{MBC}_5$ ) preparatu biobójczego o powyższym składzie wynosi 500  $\mu\text{g/mL}$  w stosunku do *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 i 1000  $\mu\text{g/mL}$  w stosunku do *Pseudomonas aeruginosa* PCM2562 = ATCC 15442, podczas gdy dla roztworu analogicznego preparatu biobójczego, nie zawierającego propionianu N,N-didecylo-N-metylo-N-poli(oksyetylo) amoniowego, najmniejsze stężenie biobójcze ( $\text{MBC}_5$ ) wynosi 5000  $\mu\text{g/mL}$  w stosunku do *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 i 12000  $\mu\text{g/mL}$  w stosunku do *Pseudomonas aeruginosa* PCM2562 = ATCC 15442. Wartości najmniejszego stężenia biobójczego ( $\text{MBC}_5$ ) dla propionianu N,N-didecylo-N-metylo-N-poli(oksyetylo) amoniowego wynoszą 7500  $\mu\text{g/mL}$  i 15000  $\mu\text{g/mL}$ , odpowiednio dla *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 i *Pseudomonas aeruginosa* PCM2562 = ATCC 15442.

W badaniach mikrobiologicznych potwierdzono, że preparat biobójczy wykazuje aktywność przeciwdrobnoustrojową w stosunku do:

- *Aspergillus brasiliensis (niger)* ATCC 16404,
- *Candida albicans* PCM 2566 = ATCC 10231,
- *Staphylococcus aureus* ATCC 6538,
- *Escherichia coli* PCM 1144 = ATCC 10536,
- *Enterococcus hirae* PCM 2559 = ATCC 10541,
- *Pseudomonas aeruginosa* PCM2562 = ATCC 15442.

W celu równomiernego naniesienia preparatu biobójczego na perlit o wielkości ziaren nie mniejszej niż 30  $\mu\text{m}$  i nie większej niż 50  $\mu\text{m}$ , należało określić żądane, końcowe stężenie substancji czynnych w modyfikowanym perlicie ( $\text{SC}\%$ ), a następnie przygotować odpowiednią ilość perlitu ( $M_{\text{perlit}}$ ) i preparatu biobójczego ( $M_{\text{PB-1}}$ ) wg wzoru:

$$\text{SC}\% = 28 M_{\text{PB-1}} / (M_{\text{perlit}} + 0.28 M_{\text{PB-1}}) \quad (1)$$

dla przykładowego założenia, że ilość substancji czynnych w środku biobójczym wynosi 28.0%. Obliczoną ilość preparatu biobójczego, składającego się z 8.3 g N-3-aminopropyl-N-dodecylo-1,3-propanodiaminy, 5.5 g propionianu N,N-didecylo-N-metylo-N-poli(oksyetylo) amoniowego, 4.1 g chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 3.1 g monoetanolaminy, 3.1 g glikolu etylenowego, 1.9 g gliceryny, 2.0 g kwasu octowego i 72.0 g wody rozpuszczono w dziesięciokrotnie większej ilości propanolu-2 ( $10 \times M_{\text{PB-1}}$ ). Następnie, ciągle mieszając, dodawano powoli do przygotowanego roztworu, odpowiednią ilość perlitu ( $M_{\text{perlit}}$ ). Całość otrzymanego produktu, w formie gęstej zawiesiny, umieszczano w zamkniętym mieszalniku przesypowym i mieszano przez co najmniej 4 godz., nie dłużej jednak niż 6 godz., w temperaturze 20–25°C. Otrzymany po wymieszaniu produkt przenoszono do wyparki próżniowej i całość odparowano do sucha w temperaturze 35–40°C pod ciśnieniem 60–130 Pa.

Po usunięciu rozpuszczalników, modyfikowany perlit przeniesiono do pojemnika i suszono w temperaturze 20±2°C pod ciśnieniem 1013 hPa od 24 do 48 godzin, a następnie pod ciśnieniem 60–130 Pa w temperaturze 20–30°C od 12 do 24 godzin. Po zakończeniu suszenia modyfikowany perlit poddano homogenizacji.

Wysuszone i homogenizowane próbki bioaktywnego perlitu poddano jakościowej analizie spektroskopowej w podczerwieni oraz ilościowej analizie elementarnej. Na podstawie obecności pasm drgań rozciągających N-H, O-H i C-H w zakresie 2850–3500  $\text{cm}^{-1}$  oraz pasm drgań deformacyjnych N-H, O-H i C-H w zakresie 1430–1650  $\text{cm}^{-1}$  w widmach FTIR, potwierdzono obecność substancji czynnych w bioaktywnym perlicie. Oznaczenie ilościowe azotu w analizie elementarnej ilościowo określa zawartość substancji czynnych w bioaktywnym perlicie.

Grubości włókien i równomierności rozmieszczenia środka biobójczego w strukturze włókien PLA przy zastosowaniu techniki SEM zobrazowano na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia widok powierzchni włókniny filtracyjnej bez PB-1, fig. 2 przedstawia widok powierzchni włókniny filtracyjnej z PB-1.

#### Przykład

Przygotowano środek biobójczy zawierający 28% substancji czynnych. Środek składał się z: 8.3 g N-3-aminopropylu-N-dodecylo-1,3-propanodiaminy, 5.5 g propionianu N,N-didecylo-N-metylo-N-poli(oksyetylo) amoniowego, 4.1 g chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 3.1 g monoetanoloaminy, 3.1 g glikolu etylenowego, 1.9 g gliceryny, 2.0 g kwasu octowego i 72.0 g wody. Przygotowaną ilość preparatu biobójczego rozpuszczono w dziesięciokrotnie większej ilości propanolu-2 ( $10 \times M_{PB-1}$ ). Następnie, ciągle mieszając, dodawano powoli do przygotowanego roztworu 72.0 g perlitu ( $M_{perlit}$ ). Całość otrzymanego produktu, w formie gęstej zawiesiny, umieszczano w zamkniętym mieszalniku przesypowym i mieszano w czasie 2–4 godz. w temperaturze 20–25°C. Otrzymany po wymieszaniu produkt przenoszono do wyparki próżniowej i całość odparowano do sucha w temperaturze 37°C pod ciśnieniem 50–60 Pa. Po usunięciu rozpuszczalników, modyfikowany perlit przeniesiono do pojemnika i suszono w temperaturze 20±2°C pod ciśnieniem 1013 hPa przez 24–48 godzin, a następnie pod ciśnieniem 60–130 Pa w temperaturze 20–25°C przez 18–24 godzin. Po zakończeniu suszenia modyfikowany perlit poddano homogenizacji.

Wytworzono włókniny filtracyjne w technologii pneumatycznego formowania runa z poli(kwasu mlekowego) (PLA), modyfikowane środkiem biobójczym PB-1. Modyfikacja polegała na wprowadzeniu w strugę stopionego polimeru środka biobójczego o wielkości cząstek nie mniejszej niż 30  $\mu\text{m}$  i nie większej niż 50  $\mu\text{m}$ .

W tabeli 1 podano dane charakteryzujące zastosowany polimer.

Tabela 1. Charakterystyka polimeru

Typ polimeru	Producent/Dostawca	Temperatura topnienia, °C	Wskaźnik płynięcia MFI*, g/10 min
PLA 6202 D	NatureWorks, LLC	160–170	15–30

\*) MFI wg PN-EN 14704-1 w temperaturze 210°C.

Do oceny włókien filtracyjnych zastosowano następujące metody badań:

- 1) Właściwości filtracyjne:
  - skuteczność filtracji wobec aerozoli ciekłych poprzez wyznaczenie penetracji modelowym aerozolem mgły oleju parafinowego [EN 143:2000/A1:2006],
  - opór przepływu powietrza jako wskaźnik oporu oddychania [EN 143:2000/A1:2006],
- 2) Właściwości bioaktywne:
  - Skuteczność filtracji wobec bioaerozoli o różnych kształtach i wielkości cząstki (*P.fluorescens* oraz *S.aureus*),
  - przeżywalność bakterii gram „+” i gram w czasie inkubacji: 0, 2, 4, 8 h.
- 3) Zdolność do biodegradacji w kompoście.

Wyniki badań przedstawiono odpowiednio do pkt. 1) w tabeli 2, odnośnie pkt. 2) w tabeli 3, 4 i 5, odnośnie pkt. 3) w tabeli 6.

Tabela 2  
Charakterystyka włókien bioaktywnych PLA i w celach porównawczych  
PLA bez bioperlitu

Nr wariantu włókniny	Ładowanie/ brak ładowania elektrostatycznego	Masa powierzchniowa, $\text{g/m}^2$	Penetracja mgły oleju parafinowego, %	Opór i przepływ powietrza, Pa
1	2	3	4	5
(1)PLA+PB-1	+	90,0	3,5	213,0
PLA	+	96,0	5,9	222,0

cd. tabeli 2

1	2	3	4	5
(2)PLA+PB-1	-	106,0	9,8	223,3
PLA	-	96,0	9,5	217,0
(3)PLA+PB-1	+	134,0	1,8	307,0
PLA	+	124,0	4,8	253,0
(4)PLA+PB-1	-	134,0	5,4	296,0
PLA	-	118,0	7,0	250,0

Wszystkie wytworzone warianty włóknin bioaktywnych i biodegradowalnych osiągnęły zadowalające rezultaty z punktu widzenia wymagań dla filtrującego sprzętu ochrony układu oddechowego, w zakresie klasy ochronnej 1 i 2 [EN 143:2000/A1:2006].

Tabela 3  
Skuteczność filtracji wobec wytypowanych mikroorganizmów

Wariant	<i>S. aureus</i>		<i>P. aeruginosa</i>	
	Średnia wartość skuteczności filtracji,%	Odchylenie standardowe	Średnia wartość skuteczności filtracji,%	Odchylenie standardowe
(1)	99,34	0,39	97,36	3,78
(2)	96,13	0,58	94,96	1,07
(3)	98,11	1,22	99,26	0,48
(4)	98,64	0,74	97,62	0,17

Wyniki badań wskazują na uzyskanie bardzo dobrych rezultatów w zakresie skuteczności zatrzymywania mikroorganizmów przez opracowane biodegradowalne włókniny modyfikowane bioperlittem. Skuteczność filtracji kształtuje się na poziomie od 97,36% do 99,34% dla włóknin ładowanych elektrostatycznie i od 94,96% do 98,64% dla włóknin nie elektretowych.

Tabela 4  
Przeżywalność bakterii *S. aureus* po kontakcie z włókniną biobójczą

Czas kontaktu, h	Wariant (1) Przeżywalność, %	Wariant (2) Przeżywalność, %	Wariant (3) Przeżywalność, %	Wariant (4) Przeżywalność, %
0	100	100	100	100
2	0,359	50	22,58	13,33
4	0,044	25	6,45	11,11
8	0,014	0	0	11,11

Tabela 5  
Przeżywalność bakterii *S. aeruginosa* po kontakcie z włókniną biobójczą

Czas kontaktu, h	Wariant (1) Przeżywalność, %	Wariant (2) Przeżywalność, %	Wariant (3) Przeżywalność, %	Wariant (4) Przeżywalność, %
0	100	100	100	100
2	0,769	1,46	7,5	1,91
4	0	0	0	0
8	0	0	0	0

Na podstawie przeprowadzonej analizy z zastosowaniem testu statystycznego do weryfikacji hipotez ANOVA ( $p < 0,01$ ), wykazano, że zarówno dla pałeczek *P. aeruginosa* jak i ziarniaków *S. aureus* w czasie inkubacji w temp. 37°C już w czasie 2 godzin występuje obumieranie znaczącej ilości mikroorganizmów.

Badania biodegradacyjne w środowisku kompostowym przeprowadzono metodą ubytku masy. Oznacza to, że oznaczono stopień rozpadu badanych materiałów polimerowych, w warunkach symulujących proces intensywnego kompostowania aerobowego. Jako inokulum zastosowano kompost pochodzący z kompostowni przemysłowej (Miejski Zakład Usług Komunalnych w Łodzi) pobierany z przyzmu po okresie burzliwego dojrzewania. Za ubytek masy badanej próbki przyjmuje się ilość materiału, która uległa rozpadowi w czasie i wykorzystuje się go do wyznaczania ubytku masy (stopień rozpadu), wyrażonego w procentach [%].

Tabela 6  
Wyniki badania biodegradacji włókien z PLA czystych  
zmodyfikowanych środkiem biobójczym PB-1

Lp.	Symbol próbki	Numer powtórzeń	Czas przebiegu biodegradacji, tydzień, (dni)					
			1(7)	4(28)	8(56)	12(84)	16(112)	20(140)
			Ubytek masy, [%]					
1.	PLA (czysta)	I	-	-	100	badania zakończono		
		II	-	-	100			
		III	-	-	100			
2.	PLA+PB1	I	-	-	100			
		II	-	-	100			
		III	-	-	100			

Po 8 tygodniach trwania procesu otrzymano całkowitą biodegradację badanych prób (ubytek masy = 100%).

## Zastrzeżenia patentowe

1. Środek biobójczy do modyfikacji włókien filtracyjnych z polimerów biodegradowalnych, **znamienny tym**, że składa się z perlitu o średnicy ziaren nie mniejszej niż 30  $\mu\text{m}$  i nie większej niż 50  $\mu\text{m}$  z naniesionym na jego powierzchnię preparatem biobójczym składającym się z 0,3–45,8% wagowych N-3-aminopropylu-N-dodecylo-1,3-propanodiaminy, 0,2–28,5% wagowych propionianu N,N-didecylo-N-metylo-N-poli(oksyetylo) amoniowego, 0,1–36,7% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 0,1–15,9% wagowych monoetanolaminy, 0,2–15,5% wagowych glikolu etylenowego, 0,7–23,6% wagowych gliceryny i 0,8–15,9% wagowych kwasu octowego, przy czym zawartość substancji czynnych wynosi od 2,0 do 30,0% wagowych a perlitu od 70,0 do 98,0% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego.

2. Sposób otrzymywania środka biobójczego do modyfikacji włókien filtracyjnych z polimerów biodegradowalnych, **znamienny tym**, że na powierzchnię suchego perlitu o średnicy ziaren nie mniejszej niż 30  $\mu\text{m}$  i nie większej niż 50  $\mu\text{m}$  nanosi się roztwór preparatu biobójczego składającego się z 0,3–45,8% wagowych N-3-aminopropylu-N-dodecylo-1,3-propanodiaminy, 0,2–28,5% wagowych propionianu N,N-didecylo-N-metylo-N-poli(oksyetylo) amoniowego, 0,1–36,7% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 0,1–15,9% wagowych monoetanolaminy, 0,2–15,5% wagowych glikolu etylenowego, 0,7–23,6% wagowych gliceryny i 0,8–15,9% wagowych kwasu octowego w propanolu-2, a po dokładnym wymieszaniu składników z otrzymanego środka biobójczego usuwa się rozpuszczalniki w temperaturze 35–40°C pod ciśnieniem 50–60 Pa, produkt suszy się w temperaturze 20 $\pm$ 2°C pod ciśnieniem 1013 hPa przez 24–48 godzin, a następnie pod ciśnieniem 60–130 Pa w temperaturze 20–25°C przez 18–24 godzin, a po zakończeniu suszenia środek poddaje się homogenizacji, przy czym zawartość substancji czynnych wynosi od 2 do 30% wagowych a perlitu od 70 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego.