

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **215825**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **386993**

(22) Data zgłoszenia: **05.01.2009**

(51) Int.Cl.
D04H 1/728 (2012.01)
D01F 6/18 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)
D06M 14/18 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania bioaktywnych nanowłókien metodą elektroprądzenia**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
19.07.2010 BUP 15/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2014 WUP 01/14

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
FILTER-SERVICE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Zgierz, PL
CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY-
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

IZABELLA KRUCIŃSKA, Łódź, PL
EULALIA GLIŚCIŃSKA, Łódź, PL
KATARZYNA MAJCHRZYCKA,
Dobra-Nowiny, PL
AGNIESZKA BROCHOCKA, Łódź, PL
JACEK KRZYŻANOWSKI, Łódź, PL
IZABELA ŁYSIAK, Zgierz, PL
BOGUMIŁ BRYCKI, Poznań, PL
BEATA GUTAROWSKA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 215825 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bioaktywnych nanowłókien, które znajdują zastosowanie, między innymi, jako jedna z warstw materiału filtracyjnego w filtrach i półmaskach do indywidualnej ochrony układu oddechowego człowieka.

Z polskiego opisu patentowego nr 174 680 jest znany sposób nadawania włóknom syntetycznym właściwości antybakteryjnych polegający na tym, że włókna poddaje się wstępnemu spęcznieniu benzenem lub toluenem i po usunięciu rozpuszczalnika napawa się kąpielą modyfikującą zawierającą biocyd szeregu nitrofuranowego, kwaśny katalizator, aktywator napawania i/lub dyspergator, przy czym włókna nie zawierające w cząsteczce grup funkcyjnych poddaje się, przed spęcznieniem, szczepieniu monomerami winylowymi.

Znany jest także, z polskiego opisu patentowego nr 179 483, sposób nadawania właściwości antybakteryjnych włóknom syntetycznym polegający na tym, że na włóknach wytwarza się wpięrcza 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 o charakterze zasadowym.

Znane jest także wytwarzanie włókien poliakrylonitrylowych o właściwościach antybakteryjnych, o strukturze gąbczastej, w którym strukturę gąbczastą nadaje się włóknom w wyniku zastosowania odpowiednich warunków zestalania włókna w kąpeli koagulacyjnej, zaś środek antybakteryjny w postaci *Triclosanu* i *Miconazolu* wprowadza się do roztworu przędzalniczego.

Znany jest również sposób wytwarzania nanowłókien ze stopionych polimerów lub ich roztworów na drodze elektroprzędzenia, polegający na formowaniu włókien w polu elektrycznym wytworzonym między dwiema elektrodami. W większości przypadków jedną z elektrod stanowi stalowa elektroda podająca, stykająca się z roztworem lub ze stopem polimeru, która jest połączona z generatorem wysokiego napięcia, zaś drugą stanowi uziemiona, aluminiowa elektroda odbiorcza, zwana kolektorową, na powierzchni której gromadzą się uformowane nanowłókna. Pod wpływem napięcia przyłożonego do elektrody stalowej stykającej się z roztworem lub stopem polimeru następuje naładowanie elektryczne roztworu lub stopu. Wzajemne odpychanie się jednakowo naładowanych roztworu/stopu polimerowego i elektrody podającej powoduje uformowanie z roztworu lub stopu polimeru ciągłej strużki polimerowej, która przemieszcza się do elektrody kolektorowej o odmiennej biegunowości wykonując niekontrolowany ruch okrężny przy równoczesnym zginaniu się. Podczas przemieszczania się strużki polimerowej następuje jej zestalenie. Proces elektroprzędzenia odbywa się przy odpowiednio dobranych parametrach roztworu lub stopu polimeru, napięciu na elektrodzie podającej i odległości między elektrodami.

Z opisu patentowego PL 197 202 B1 jest znany sposób wytwarzania nanowłókien z roztworu przędzalniczego polimerów w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych lub wodnych roztworach tych rozpuszczalników, o stężeniu 4%, polegający na dozowaniu tego roztworu do pola elektrostatycznego wytworzonego między kapilarą i elektrodą uziemioną, przy napięciu na elektrodzie podającej 4 kV - 10 kV i przy odległości między elektrodami 5-20 cm.

Z opisu zgłoszenia patentowego P 367600 A jest znany sposób wytwarzania nanowłókien, zgodnie z którym sporządza się roztwór przędzalniczy polimeru naturalnego w nietożym rozpuszczalniku, który dozuje się za pomocą metalowej kapilary związanej ze źródłem prądu do pola elektrostatycznego w którym formuje się włókna wytworzonego między tą kapilarą i umieszczoną pod nią przemieszczającą się kąpielą koagulacyjną złączoną z uziemieniem lub między kapilarą i umieszczoną pod nią obracającą się, metalową konstrukcją złączoną z uziemieniem lub między kapilarą i przesuwającą się pod nią tkaniną, pod którą jest umieszczona uziemiona, chłodzona elektroda.

Z opisów patentowych PL 193 473 B1, PL 193 151 B1 i PL 193 144 B1 jest znany sposób wytwarzania bioaktywnych włókien poliamidowych, poliestrowych, polipropylenowych, polegający na zmieszaniu biocydu, m. in. w postaci soli srebra, z nośnikiem, w tym z nośnikiem polimerowym (odpowiednio z poliamidem, poliestrem, polipropylenem), ewentualnie w obecności substancji ułatwiających przyczepność, przy stosunku wagowym biocydu do nośnika równym od 1:100 do 1:0,01, następnie dodaniu do tej mieszaniny włóknotwórczego polimeru (odpowiednio poliamidu, poliestru, polipropyleny), wymieszaniu i w końcu stapianiu całości, w trakcie którego formuje się włókna. Zawartość biocydu w stopie jest równa 0,01 - 2% wagowych.

Z publikacji w czasopiśmie *Przegląd Włókienniczy - Włókno, Odzież, Skóra*, 2006, nr 8 s. 55-57 jest znane wykorzystywanie właściwości antybakteryjnych srebra w produktach medycznych, na przy-

kład w materiałach włókienniczych. W publikacji tej mówi się o wprowadzaniu włókien zawierających srebro i związki srebra do gotowych tekstyliów, w tym tekstyliów uzyskiwanych przy zastosowaniu nanotechnologii.

Przedmiotem zgłoszenia patentowego P 374800 A1 są kompozycje farmaceutyczne w postaci nanowłókien wytworzonych metodą elektroprzędzenia z roztworu albo ze stopu, zawierających stałe dyspersje amorficznych środków leczniczych. W przypadku elektroprzędzenia nanowłókien z roztworu, najpierw sporządza się roztwór środka leczniczego w akceptowalnym farmaceutycznie rozpuszczalniku jak etanol, mieszanina etanolu i chlorku metylenu lub tetrahydrofuran, następnie dodaje farmaceutycznie akceptowalny polimer jak poliwinyl, piroolidon lub poliwinylpirolidon-co-poliwinylloctan oraz akceptowalny farmaceutycznie rozpuszczalnik do utworzenia roztworu, który następnie poddaje się elektroprzędzeniu. Jako środek aktywny farmaceutycznie stosuje się aspirynę, 3-hydroksy-2-fenyl-N-(1-fenylpropylo)-4-chinolinokarboksyamid, półwodny 6-acetylo-3,4-dihydro-2,2-dimetylo-trans(+)-4-(4-fluorobenzoylo amino)-2H-benzo[b]piran-3-ol, Rosiglitazon, Carvedilol, Eposartan, hydrochlorotiazyd, nifedypina, ketoprofen, indometacyna.

Sposób wytwarzania bioaktywnych nanowłókien metodą elektroprzędzenia polegającego na sporządzeniu roztworu polimeru i wprowadzeniu go za pomocą kapilary, stanowiącej elektrodę podawczą połączoną z generatorem wysokiego napięcia, do pola elektrostatycznego wytworzonego między tą kapilarą i elektrodą uziemioną stanowiącą elektrodę odbiorczą, na powierzchni której gromadzą się uformowane nanowłókna, według wynalazku charakteryzuje się tym, że stosuje się roztwór poliakrylonitrylu w dimetylosulfotlenku, o stężeniu nie mniejszym niż 4%, który przed procesem elektroprzędzenia miesza się ze środkiem aktywnym biologicznie w postaci biocydu zawierającego >25% chlorku N,N,n,n-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, <5% bis-(3-aminopropylo)dodecyloaminy i <20% 2-propanolu (MICROBIOCIDE-N750), użytym w ilości nie mniejszej niż 0,5% wagowych w stosunku do masy roztworu polimeru, w temperaturze pokojowej, aż do uzyskania roztworu homogenicznego, przy czym proces elektroprzędzenia prowadzi się przy napięciu na elektrodzie podającej nie niższym niż 7 kV i przy odległości między elektrodami nie mniejszej niż 5 cm.

Roztwór polimeru zawierający biocyd, stosowany w sposobie według wynalazku, charakteryzuje się jednorodną konsystencją niezmienną w czasie. Z roztworu tego formuje się bezproblemowo nanowłókna metodą elektroprzędzenia. Bioaktywne nanowłókna wytworzone sposobem według wynalazku, zastosowane jako jedna z warstw materiału filtracyjnego, stanowią sito mechaniczne czyli skuteczny filtr dla substancji toksycznych i patogennych drobnoustrojów w postaci aerozoli i jednocześnie wykazują działanie bakteriostatyczne i bakteriobójcze.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady

P r z y k ł a d I.

Przygotowano 12%-owy roztwór proszku polialkoholu winylowego w wodzie.

W tym celu proszek polimeru zalano rozpuszczalnikiem i pozostawiono do spęcznienia. Następnie mieszano roztwór z dipolem na mieszadle magnetycznym w kąpeli wodnej o temperaturze 40°C w czasie 5 h. Do tak przygotowanego roztworu dodano środek biologicznie aktywny w postaci azotanu srebra w ilości 0,5% w stosunku do masy roztworu polimeru. Po dodaniu środka biologicznie aktywnego roztwór mieszano z dipolem na mieszadle magnetycznym w temperaturze otoczenia aż do uzyskania roztworu homogenicznego. Otrzymany roztwór polimeru, zawierający azotan srebra, poddano elektroprzędzeniu w polu elektrycznym wytworzonym między stalową kapilarą dozującą strzykawką zawierającą ten roztwór, połączoną z generatorem wysokiego napięcia i uziemioną aluminiową płytką. Stosowano kapilarę o średnicy 0,8 mm przy napięciu na kapilarze 15 kV i odległości między czubkiem kapilary i elektrodą kolektorową 15 cm.

Próbki z warstwą nanowłókien wytworzonych z roztworu polialkohol winylowy/woda z azotanem srebra stabilizowano poprzez dogrzewanie w suszarce w temperaturze 165°C przez 5 min tak, aby nie rozpuszczały się w soli fizjologicznej 0,85% podczas badań biologicznych i w eksykatorze umieszczone nad wodą.

W celu wykonania badań biologicznych warstw nanowłókien, połączono je z warstwą włókniny wodno-igłowanej wykonanej z włókien poliakrylonitrylowych, obojętną biologicznie. Układy warstwa włókniny wodno-igłowanej/warstwa nanowłókien, umieszczone między teflonowymi foliami, po umieszczeniu metalowej siatki na górnej folii, poddano prasowaniu na prasie w temperaturze 73°C w czasie 30 s stosując nacisk 5,06 MPa.

Następnie zbadano właściwości antybakteryjne warstw włókniny z naniesioną warstwą nanowłókien, w których warstwa nanowłókien zawierała 0,5% azotanu srebra. W tym celu przygotowano

próbki włókniny z naniesioną warstwą nanowłókien, o wymiarach 1,5 cm x 1,5 cm i poddano je inkubacji z bakteriami *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Po 6 h inkubacji stwierdzono następujące zmiany liczby bakterii:

	<i>Escherichia coli</i> [jtk/próbkę]	<i>Staphylococcus aureus</i> [jtk/próbkę]
próbka, w której warstwa nanowłókien zawierała 0,5% azotanu srebra	2.02 x 10 ⁸ 1.45 x 10 ⁵	1.72 x 10 ⁸ 1.11 x 10 ⁷

Już 0,5%-owa zawartość azotanu srebra w warstwie nanowłókien wykazywała zadawalające właściwości biostatyczne w stosunku do bakterii *Escherichia coli*.

Przykład II.

Przygotowano 15%-owy roztwór proszku poliakrylonitrylowego w dimetylosulfotlenku. W tym celu proszek polimeru zalano rozpuszczalnikiem i pozostawiono do spęcznienia. Następnie mieszano roztwór z dipolem na mieszadle magnetycznym w kąpeli wodnej o temperaturze 40°C w czasie 5 h. Przygotowany roztwór podzielono na trzy porcje, do których dodano biocyd zawierający >25% chlorku N,N,n,didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, <5% bis-(3-aminopropyl)dodecyloaminy i <20% 2-propanolu, o nazwie handlowej MICROBIOCIDE-N750, w ilości: 0,1%, 0,5% i 5% w stosunku do masy roztworu polimeru. Po dodaniu środka biologicznie aktywnego roztwory mieszano z dipolem na mieszadle magnetycznym w temperaturze otoczenia aż do uzyskania roztworu homogenicznego. Każdy z otrzymanych roztworów polimeru zawierających środek aktywny biologicznie poddano elektroprądzeniu w polu elektrycznym wytworzonym między stalową kapilarą dozującą strzykawkę zawierającą ten roztwór, połączoną z generatorem wysokiego napięcia i uziemioną aluminiową płytką. Roztwory zawierające 0,1%, 0,5% i 5% środka MICROBIOCIDE-N750 przędzono stosując kapilarę o średnicy 1,1 mm przy napięciu na kapilarze 15 kV i odległości między czubkiem kapilary i elektrodą kolektorową 15 cm.

Stwierdzono, iż wytworzone warstwy nanowłókien nie wymagały stabilizacji, gdyż nie rozpuszczały się w środowisku o dużej wilgotności i środowisku wodnym. W celu wykonania badań biologicznych warstw nanowłókien, połączono je z warstwą włókniny wodno-igłowej wykonanej z włókien poliakrylonitrylowych, obojętną biologicznie. Układy warstwa włókniny wodno-igłowej/warstwa nanowłókien, umieszczone między teflonowymi foliami, po umieszczeniu na górnej folii metalowej siatki, poddano prasowaniu na prasie w temperaturze 90°C w czasie 30 s stosując nacisk 50 atm. Następnie zbadano właściwości antybakteryjne warstw włókniny z naniesioną warstwą nanowłókien, w których warstwa nanowłókien zawierała 0,1%, 0,5% i 5% środka MICROBIOCIDE-N750. W tym celu przygotowano próbki włókniny z naniesioną warstwą nanowłókien, o wymiarach 1,5 cm x 1,5 cm i poddano je inkubacji z bakteriami *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Po 6 h inkubacji stwierdzono następujące zmiany liczby bakterii:

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
próbka, w której warstwa nanowłókien zawierała 0,1% MICROBIOCIDE-N750	1,11 x 10 ⁸ 1,16 x 10 ⁷	2,16 x 10 ⁷ 2,28 x 10 ⁶
próbka, w której warstwa nanowłókien zawierała 0,5% MICROBIOCIDE-N750	1,82 x 10 ⁷ 1,13 x 10 ⁷	2,30 x 10 ⁷ 1,92 x 10 ⁶
próbka, w której warstwa nanowłókien zawierała 5% MICROBIOCIDE-N750	1,70 x 10 ⁷ 2,77 x 10 ⁴	1,00 x 10 ⁷ 0

Już 5%-owa zawartość biocydu w warstwie nanowłókien wykazuje zadawalające właściwości biostatyczne w stosunku do bakterii *Escherichia coli* i powoduje całkowitą likwidację bakterii *Staphylococcus aureus*.

Wytworzone warstwy nanowłókien mogły być z powodzeniem stosowane jako jedna z warstw materiału filtracyjnego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bioaktywnych nanowłókien metodą elektroprzędzenia polegającego na sporządzeniu roztworu polimeru i wprowadzeniu go za pomocą kapilary, stanowiącej elektrodę podawczą połączoną z generatorem wysokiego napięcia, do pola elektrostatycznego wytworzonego między taką pilarą i elektrodą uziemioną stanowiącą elektrodę odbiorczą, na powierzchni której gromadzą się uformowane nanowłókna, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór poliakrylonitrylu w dime-tylo-sulfotlenku, o stężeniu nie mniejszym niż 4%, który przed procesem elektroprzędzenia miesza się ze środkiem aktywnym biologicznie w postaci biocydu zawierającego >25% chlorku N,N,n,n-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, <5% bis-(3-aminopropylo)dodecyloaminy i <20% 2-propanolu (MICRO-BIOCIDE-N750), użytym w ilości nie mniejszej niż 0,5% wagowych w stosunku do masy roztworu polimeru, w temperaturze pokojowej, aż do uzyskania roztworu homogenicznego, przy czym proces elektroprzędzenia prowadzi się przy napięciu na elektrodzie podającej nie niższym niż 7 kV i przy odległości między elektrodami nie mniejszej niż 5 cm.

