

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **227156**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395680**

(51) Int.Cl.
D06M 11/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **18.07.2011**

(54) **Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókiennie-tworzywowych materiałów powłokowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.01.2013 BUP 02/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.11.2017 WUP 11/17

(73) Uprawniony z patentu:

INSTYTUT WŁÓKIENNICTWA, Łódź, PL
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

STEFAN BRZEZIŃSKI, Łódź, PL
GRAŻYNA MALINOWSKA, Łódź, PL
DOROTA KOWALCZYK, Łódź, PL
AGNIESZKA KALETA, Łódź, PL
MAREK JASIORESKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
BEATA BORAK, Szczytina, PL
AGNIESZKA BASZCZUK, Jelenia Góra, PL
KATARZYNA ŁUSZCZYK, Oraczew, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jan Szuta

PL 227156 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókiennotworzywowych materiałów powłokowych, przeznaczonych na odzież sportową i rekreacyjną na bioaktywną odzież ochronną na pościel, na wkładki czy podszewki obuwnicze.

Znane są włókiennotworzywowe materiały powłokowe i sposoby ich produkcji, gdzie wykorzystuje się znane cechy metali, polegające na ich biologicznym oddziaływaniu. Przykładowo srebro wykazuje silne działanie bakteriobójcze, natomiast miedź – grzybobójcze. Uzyskane w wyniku rozwoju nanotechnologii możliwości uzyskiwania tych metali w formie nanocząstek otworzyło nowe perspektywy aplikacyjne. Materiały takie są najczęściej zamykane w kapsułach czy matrycach polimerowych, które umożliwiają ich stopniowe uwalnianie i reagowanie, mogą też być bezpośrednio osadzane na powierzchniach włókien i wyrobów włókienniczych np. przez natryskiwanie rozcieńczonymi zawiesinami nanocząstek srebra lub srebrem koloidalnym – w tym przypadku związanie nanocząstek srebra następuje w wyniku ich adhezji na rozwiniętej powierzchni włókien czy mechanicznego zakleszczenia w mikrosporach włókien czy w strukturze wyrobów włókienniczych. Znany jest także sposób produkcji materiałów powłokowych, utworzonych z nośnika włókienniczego i hydrofobowej, mikroporowatej błony poliuretanowej, domieszkowanej bioaktywnymi, antybakteryjnymi submikrocząstkami funkcjonalnymi SiO_2/Ag . Stosując submikrokule SiO_2/Cu uzyskuje się błony o działaniu grzybobójczym. Sama krzemionka nie wykazuje właściwości antybakteryjnych ani antygrzybiczych, jest jednak niezbędna jako nośnik dla metali aktywnych, zapobiegający ich agregacji. Połączone właściwości antybakteryjne i antygrzybicze uzyskuje się w wyniku mechanicznego zmieszania kul SiO_2/Ag i kul SiO_2/Cu , ale ten sposób powoduje konieczność wprowadzania do materiałów włókienniczych dużej ilości krzemionki. Stanowi ona niepotrzebny balast, obciążający struktury włókien, a ponadto wprowadzane do powłok polimerowych w większych ilościach submikrokule SiO_2 mogą powodować pogorszenie ich charakterystyk mechanicznych, a także właściwości użytkowych modyfikowanych bioaktywnie włókiennotworzywowych materiałów powłokowych, np. higienicznych (przepuszczalność pary wodnej), co w rezultacie wpływa na pogorszenie jakości i wartości użytkowych wyrobów powłokowych.

Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókiennotworzywowych materiałów powłokowych, według wynalazku, polega na tym, że wytwarza się submikrokule SiO_2 , a następnie tak uzyskane submikrokule SiO_2 wykorzystuje się jako matryce do osadzania na ich rozwiniętej powierzchni jednocześnie nanocząstek Ag i Cu. Otrzymane submikrokule $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ wprowadza się do polimerów powłokotwórczych, korzystnie uretanowych lub akrylowych, które następnie nanosi się na materiał włókienniczy, korzystnie przez powleknięcie lub napawanie, po czym prowadzi się utrwalanie powłoki polimerowej.

Najlepiej jest, gdy syntezę kul SiO_2 prowadzi się z tetraetoksylanem w wodnym roztworze alkoholu etylowego, w obecności katalizatora, korzystnie amoniaku, po czym do zawiesiny reakcyjnej submikrokul dodaje się Ag i Cu w postaci wodnych roztworów ich soli, a następnie miesza się, korzystnie na mieszadle magnetycznym, przez 2 godz., po czym odparowuje rozpuszczalniki, a wysuszony materiał poddaje się redukcji termicznej. Submikrokule $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$, w formie wysoko rozproszonej, skoncentrowanej dyspersji wodnej lub w rozpuszczalnikach organicznych, wprowadza się do środowiska past powlekających nieusieciowanych polimerów powłokotwórczych w formie roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, korzystnie uretanowych. Takie pasty nanosi się na materiał włókienniczy, korzystnie metodą powlekania, a następnie poddaje się obróbce termicznej celem wysuszenia i usieciowania powłoki polimerowej oraz jej związania z wyrobem włókienniczym.

Z submikrokul $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ sporządza się homogeniczną, monocząstkową zawiesinę w wodzie lub w rozpuszczalnikach organicznych. Homogenizację zawiesiny przeprowadza się w homogenizatorze ultradźwiękowym, pracującym w obszarze częstotliwości 20–80 kHz w czasie 10–60 minut, w temperaturze 20–30°C, a następnie tak uzyskaną homogeniczną dyspersję $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ wprowadza się powoli, przy intensywnym mieszaniu mieszalnikiem mechanicznym, przy obrotach mieszadła 600–1200 obr./min., do środowiska nieusieciowanego polimeru powłokotwórczego w formie dyspersji wodnej lub roztworu w rozpuszczalnikach organicznych. Tak uzyskaną pastę nakłada się na materiał włókienniczy metodą wielokrotnego powlekania bezpośredniego lub odwracalnego, po czym suszy w temperaturze 70–105°C i sieciuje w temperaturze 130–160°C przez 1–5 min.

W innej wersji submikrokule $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ w formie wysoko rozproszonej, skoncentrowanej dyspersji wodnej wprowadza się do środowiska nieusieciowanych polimerów powłokotwórczych w formie emulsji wodnej, po czym tak uzyskane pasty nanosi się na materiał włókienniczy, korzystnie metodą

powlekania bezpośredniego lub napawania, a następnie tak uzyskaną powłokę suszy się i utrwalia termicznie dla usieciowania polimeru.

W tym przypadku z submikrokul $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ sporządza się homogeniczną, monocząstkową zawiesinę wodną, poprzez ich zapastowanie glikolem etylenowym, a następnie rozcieńczenie mieszaniną wody z alkoholem etylowym w stosunku 1:10, po czym dysperguje w homogenizatorze ultradźwiękowym, pracującym w obszarze częstotliwości 20–80 kHz w czasie 10–60 minut w temperaturze 20–30°C, a następnie tak uzyskaną homogeniczną dyspersję $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ wprowadza się powoli, przy intensywnym mieszaniu mieszalnikiem mechanicznym przy obrotach mieszadła 600–800 obr/min. do środowiska uprzednio rozcieńczonego wodą w stosunku 1:5–50 nieusieciowanego polimeru powłokotwórczego w formie emulsji wodnej i miesza jeszcze przez 10 minut, po czym tak uzyskaną kąpielą napawa się wyroby włókiennicze, a następnie suszy w temperaturze 90–110°C i sieciuje w temperaturze 140–160°C przez 1–5 min.

Jako sole srebra i miedzi stosuje się azotan srebra i azotan miedzi, korzystnie w ilościach 18–20% Ag i 10–12% Cu.

Redukcję termiczną prowadzi się przez 2 godz. w temperaturze 600°C dla uzyskania submikrokul SiO_2 domieszkowanych nanocząstkami srebra i jonami miedzi lub przez 4 godz. w temperaturze 600°C w obecności wodoru dla uzyskania submikrokul $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ domieszkowanych nanocząstkami metalicznego Ag i Cu.

Submikrocząstki $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ dodaje się do polimerów powłokotwórczych w taki sposób, aby ich zawartość w utworzonej powłoce kształtowała się na poziomie 1,5–5,0% w przypadku powłok uzyskiwanych metodą powlekania, a na poziomie 0,1–3% w przypadku nanoszenia metodą napawania.

Włókiennie-tworzywowy materiał powłokowy według wynalazku zawiera submikrocząstkową bioaktywną powłokę funkcjonalną, zawierającą jednorodnie, dobrze rozseparowane kule SiO_2 , domieszkowane srebrem i miedzią. Metale te są trwale osadzone na powierzchni kul SiO_2 , co powoduje ich szybkie działanie biologiczne i właściwości te nie zmieniają się w czasie przechowywania. Uzyskane submikrokule $\text{SiO}_2/\text{Ag} + \text{Cu}$ nie agregują i nie skleją się, co ma istotne znaczenie dla wymaganego uzyskiwania wysoko rozproszonych, monocząstkowych zawiesin tych cząstek w wodzie czy rozpuszczalnikach, a rezultacie ich również monocząstkowego rozmieszczenia w pastach/kąpielach, a następnie tworzonych powłokach polimerowych – to głównie decyduje o aktywności biologicznej włókiennie-tworzywowego materiału powłokowego. Stopniowe uwalnianie jonów srebra i miedzi powoduje, że poza wysokim poziomem i długotrwałością cech biologicznych materiały są bezpieczne dla użytkowników. Nadane właściwości bioaktywne utrzymują się w czasie długotrwałego użytkowania i konserwacji (wielokrotnego prania użytkowego). Nie występuje też zjawisko uwalniania submikroproszku ze struktury powłoki polimerowej ani jego migracja na powierzchnię powłoki. Należy też zaznaczyć, że opracowane dodatki $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ nie upośledzają – charakterystycznych dla takich powłok – właściwości barierowych jak wodo- czy wiatroszczelność, a także nieprzepuszczalność mikropylów.

Przykładowo syntezę kul SiO_2 według wynalazku przeprowadzono z tetraetoksylanu w wodnym roztworze alkoholu etylowego w obecności katalizatora w postaci amoniaku. Następnie wytworzone kule SiO_2 domieszkowano jonami srebra i miedzi. W tym celu wodne roztwory azotanu srebra i azotanu miedzi dodano do zawiesiny reakcyjnej submikrokul SiO_2 , następnie mieszano na mieszadle magnetycznym w czasie 2 godzin po czym odparowano rozpuszczalniki. Uzyskany proszek poddano redukcji w czasie 2 godz. w temperaturze 600°C dla uzyskania submikrokul SiO_2 domieszkowanych nanocząstkami srebra i jonami miedzi lub przez 4 godz. w obecności wodoru dla uzyskania submikrokul $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ domieszkowanych nanocząstkami metalicznego Ag i Cu. Z submikrokul $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ sporządzono homogeniczną, monocząstkową zawiesinę w rozpuszczalnikach organicznych. Homogenizację zawiesiny przeprowadzono w homogenizatorze ultradźwiękowym, pracującym w obszarze częstotliwości 20–80 kHz w czasie 10–60 minut, w temperaturze 20–30°C. Następnie tak uzyskaną homogeniczną dyspersję $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ wprowadzono powoli, przy intensywnym mieszaniu mieszalnikiem mechanicznym przy obrotach mieszadła 600–1200 obr/min., do środowiska nieusieciowanego polimeru powłokotwórczego, który był w formie roztworu w rozpuszczalnikach organicznych. Następnie tak uzyskaną pastę nałożono się na materiał włókienniczy metodą wielokrotnego powlekania bezpośredniego lub odwracalnego, po czym suszono w temperaturze 70–105°C i utrwalono (dla usieciowania polimeru i związania go z materiałem włókienniczym) w temperaturze 130–160°C przez 1–5 min.

Skuteczność bioaktywności włókiennie-tworzywowych materiałów według wynalazku sprawdzono metodą pomiaru redukcji kolonii bakterii i grzybów. Przykładowo tkanina, wykonana z teksturowanych

wielowłókiennkowych przędz poliestrowych, z powłoką z hydrofobowych polimerów uretanowych w dyspersji wodnej, napełnioną submikrocząstkami $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ w ilości 2,5% w odniesieniu do suchej masy powłoki, charakteryzuje się bioaktywnością określoną przez redukcję mikroorganizmów wynoszącą 99,9% redukcji bakterii (*S. aureus*, *E. coli*, *K. pneumoniae*) i 99,9% redukcji grzybów (*Candida albicans*, *Aspergillus Niger*, *Trichophyton mentagrophytes*). Mierzone metodą hydrostatyczną wodoszczelności takiej tkaniny kształtują się na poziomie powyżej 500 cm, a jej dobre właściwości higieniczne określone są wysoką przepuszczalnością pary wodnej – oporem pary wodnej $< 20 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa/W}$.

Przykładowo, antybakteryjna i grzybobójcza dzianina wykonana z ciągłych włókien poliestrowych, z powłoką hydrofobowych polimerów uretanowych w roztworach rozpuszczalników organicznych, napełniana submikrocząstkami $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ w ilości 2,5% w stosunku do suchej masy powłoki, wykazuje bioaktywność odpowiadającą 99,9% redukcji bakterii i grzybów. Wodoszczelność tak wytworzonego materiału powłokowego kształtuje się na poziomie powyżej 800 cm (mierzona metodą hydrostatyczną), a jej dobre właściwości higieniczne określone są wysoką przepuszczalnością pary wodnej – opór pary wodnej $< 20 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa/W}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókienno-tworzywowych materiałów powłokowych, z wprowadzaniem do powłok polimerowych submikrocząstek SiO_2 i domieszek nanocząstek metali o działaniu antybakteryjnym i antygrzybiczym, **znamienny tym**, że wytwarza się submikrokule SiO_2 , a następnie tak uzyskane submikrokule SiO_2 wykorzystuje się jako matryce do osadzania na ich rozwiniętej powierzchni jednocześnie nanocząstek Ag i Cu , po czym submikrokule $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ wprowadza się do polimerów powłokotwórczych, korzystnie uretanowych lub akrylowych, które następnie nanosi się na materiał włókienniczy, korzystnie przez powlekanie lub napawanie, po czym prowadzi się utrwalanie powłoki polimerowej.
2. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókienno-tworzywowych materiałów powłokowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że syntezę kul SiO_2 prowadzi się z tetraetoksylanem w wodnym roztworze alkoholu etylowego, w obecności katalizatora, korzystnie amoniaku, po czym do zawiesiny reakcyjnej submikrokul dodaje się Ag i Cu w postaci wodnych roztworów ich soli, a następnie miesza się, korzystnie na mieszadle magnetycznym, przez 2 godz., po czym odparowuje rozpuszczalniki, a wysuszony materiał poddaje się redukcji termicznej.
3. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókienno-tworzywowych materiałów powłokowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że submikrokule $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$, w formie wysoko rozproszonej, skoncentrowanej dyspersji wodnej lub w rozpuszczalnikach organicznych, wprowadza się do środowiska past powlekających nieusieciowanych polimerów powłokotwórczych w formie roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, korzystnie uretanowych, po czym pasty nanosi się na materiał włókienniczy, korzystnie metodą powlekania, a następnie poddaje się obróbce termicznej celem wysuszenia i usieciowania powłoki polimerowej oraz jej związania z wyrobem włókienniczym.
4. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókienno-tworzywowych materiałów powłokowych, według zastrz. 3, **znamienny tym**, że z submikrokul $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ sporządza się homogeniczną, monocząstkową zawiesinę w wodzie lub w rozpuszczalnikach organicznych, przy czym homogenizację zawiesiny przeprowadza się w homogenizatorze ultradźwiękowym, pracującym w obszarze częstotliwości 20–80 kHz w czasie 10–60 minut w temperaturze 20–30°C, a następnie tak uzyskaną homogeniczną dyspersję $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ wprowadza się powoli, przy intensywnym mieszaniu mieszalnikiem mechanicznym przy obrotach mieszadła 600–1200 obr/min., do środowiska nieusieciowanego polimeru powłokotwórczego w formie dyspersji wodnej lub roztworu w rozpuszczalnikach organicznych, a następnie tak uzyskaną pastę nakłada się na materiał włókienniczy metodą wielokrotnego powlekania bezpośredniego lub odwracalnego, po czym suszy w temperaturze 70–105°C i sieciuje w temperaturze 130–160°C przez 1–5 min.
5. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókienno-tworzywowych materiałów powłokowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że submikrokule $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ w formie

wysoko rozproszonej, skoncentrowanej dyspersji wodnej wprowadza się do środowiska nie-usieciowanych polimerów powłokotwórczych w formie emulsji wodnej, po czym tak uzyskane pasty nanosi się na materiał włókienniczy, korzystnie metodą powlekania bezpośredniego lub napawania, a następnie tak uzyskaną powłokę suszy się i utrwala termicznie dla usieciowania polimeru.

6. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókiennie-tworzywowych materiałów powłokowych, według zastrz. 5, **znamienny tym**, że z submikrokul $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ sporządza się homogeniczną, monocząstkową zawiesinę wodną, poprzez ich zapastowanie glikolem etylenowym, a następnie rozcieńczenie mieszaniną wody z alkoholem etylowym w stosunku 1:10, po czym dysperguje w homogenizatorze ultradźwiękowym, pracującym w obszarze częstotliwości 20–80 kHz w czasie 10–60 minut w temperaturze 20–30°C, a następnie tak uzyskaną homogeniczną dyspersję $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ wprowadza się powoli, przy intensywnym mieszaniu mieszalnikiem mechanicznym przy obrotach mieszadła 600–800 obr/min. do środowiska uprzednio rozcieńczonego wodą w stosunku 1:5–50 nieusieciowanego polimeru powłokotwórczego w formie emulsji wodnej i miesza jeszcze przez 10 minut, po czym tak uzyskaną kąpielą napawa się wyroby włókiennicze, a następnie suszy w temperaturze 90–110°C i sieciuje w temperaturze 140–160°C przez 1–5 min.
7. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókiennie-tworzywowych materiałów powłokowych, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako sole srebra i miedzi stosuje się azotan srebra i azotan miedzi, korzystnie w ilościach 18–20% Ag i 10–12% Cu.
8. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókiennie-tworzywowych materiałów powłokowych, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się przez 2 godz. w temperaturze 600°C dla uzyskania submikrokul SiO_2 domieszkowanych nanocząstkami srebra i jonami miedzi lub przez 4 godz. w temperaturze 600°C w obecności wodoru dla uzyskania submikrokul $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ domieszkowanych nanocząstkami metalicznego Ag i Cu.
9. Sposób produkcji antybakteryjnych i antygrzybiczych włókiennie-tworzywowych materiałów powłokowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do polimerów powłokotwórczych dodaje się submikrocząstki $\text{SiO}_2/\text{Ag}+\text{Cu}$ w taki sposób, aby ich zawartość w utworzonej powłoce kształtowała się na poziomie 1,5–5,0% w przypadku powłok uzyskiwanych metodą powlekania, a na poziomie 0,1–3% w przypadku nanoszenia metodą napawania.

