

## WYRÓB WŁÓKIENNICZY O WŁASNOŚCIACH BIOBÓJCZYCH ORAZ SPOSÓB WYTWARZANIA WYROBU WŁÓKIENNICZEGO

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest wyrób włókienniczy o własnościach biobójczych oraz sposób wytwarzania wyrobu włókienniczego.

Wyroby włókiennicze o własnościach biobójczych, w tym na przykład dzianiny, bądź tkaniny, wykorzystuje się w różnych gałęziach przemysłu, między innymi do produkcji akcesoriów medycznych takich jak opatrunki, fartuchy, maseczki ochronne, przybory sanitarne, które zapewniają bardziej sterylne warunki pracy w szpitalnictwie, a także do produkcji przedmiotów codziennego użytku, w tym odzieży, ręczników, ściereczek, bielizny pościelowej, itp., umożliwiając zachowanie ich czystości i świeżości na dłużej, w porównaniu z wyrobami wykonanymi z materiałów bez własności biobójczych. Biobójczość wyrobów włókienniczych jest zatem ich istotną i pożądaną cechą, wpływającą na poprawiony komfort użytkowania wyrobów tego typu, między innymi w miejscach zwiększonego ryzyka występowania różnych patogenów, takich jak punkty opieki medycznej bądź obiekty rekreacyjne czy sportowe, np. sauna, basen.

Tlenek cynku (ZnO) jest znanym związkiem chemicznym o własnościach biobójczych, który nie jest toksyczny dla ludzi i zwierząt - może być наносzony nawet bezpośrednio na rany, a także stanowi przeciwsłoneczny filtr UV i wykazuje działanie regeneracyjne a także łagodzi podrażnienia skóry. Tlenek cynku jest także odporny na działanie temperatur, w których typowo użytkowane są wyroby włókiennicze.

Materiały włókiennicze impregnowane tlenkiem cynku (ZnO) wykazują działanie biobójcze przez okres, w którym stężenie tego związku w materiale włókienniczym utrzymuje się na odpowiednim poziomie. Natomiast jedną z niedogodności stosowania tlenku cynku do impregnacji wyrobów włókienniczych, jest jego ograniczona podatność do trwałego wiązania się z włóknami, zarówno naturalnymi, takimi jak włókna celulozowe, na przykład bawełna czy bambus jak również włóknami syntetycznymi, poliamidowymi i poliestrowymi. W wyniku prania zaimpregnowane cząsteczki tlenku cynku są wymywane z wyrobu włókienniczego, a wyrób traci własności biobójcze.

Znane metody umożliwiające trwalszą impregnację różnych substancji biobójczych w wyrobach włókienniczych polegają na obróbce ultradźwiękowej wyrobu – tak zwana sonifikacja umożliwiająca wprowadzenie całych cząsteczek tlenku cynku (II) z roztworu do przędzy. Innym znanym sposobem jest natomiast stosowanie polimerów, zazwyczaj sieciowalnych żywic ze zdyspergowanym środkiem biobójczym, którymi powleka się przędze - usieciowana żywica pełni funkcję matrycy, z której uwalniane są związki o charakterze biobójczym, co zapewnia wydłużenie w czasie tych własności, przez okres w którym są one wymywane (uwalniane) z polimerowej matrycy.

Także z literatury patentowej znane są rozwiązania umożliwiające uzyskanie wyrobów włókienniczych o własnościach biobójczych.

Z europejskiej publikacji patentowej EP2294260 znany jest natomiast sposób ultradźwiękowej impregnacji materiałów włókienniczych tlenkami metali o wymiarach nanometrowych celem nadania im własności antybakteryjnych. W sposobie tym przygotowuje się mieszanę wody i etanolu do której wprowadza się wybrany octan metalu (II) ( $M(\text{Ac})_2$ ) i miesza całość. Następnie namacza się wyrób włókienniczy w przygotowanym roztworze, dostosowuje się pH mieszaniny do wartości około 8, poprzez dodatek amoniaku. Całość przedmucha się używając dwutlenek węgla i powietrze, i poddaje się wyrób włókienniczy kąpeli w przygotowanym roztworze przy jednoczesnej obróbce ultradźwiękami o częstotliwości 20KHz i mocy 1 kW, przez około 1 godzinę. Następnie przemywa się wyrób włókienniczy wodą, celem usunięcia resztek amoniaku, oraz etanolem po czym suszy się całość powietrzem.

Z polskiej publikacji patentowej PL228778 znany jest sposób barwienia celulozowych wyrobów włókienniczych umożliwiający nadanie im własności biobójczych. W sposobie tym, w operacji napawania barwnikami reaktywnymi zawierającymi w cząsteczce układ reaktywny będący pochodną chlorotriazynową, fluorotriazynową, karboksypirydynotriazynową, sulfopirydynotriazynową, chloropirydynaminową, fluoropirydynaminową, dichlorochinoksalinową, lub winylosulfonylową. Po zakończonym napawaniu wyrób zanurza się w kąpeli środka retencyjnego w postaci wodnego roztworu chlorowodoru poliheksametylenoguanidyny stosowanej w ilości 1–4 części wagowe na 100 części wagowych suchych wyrobów włókienniczych, o temperaturze do 60°C i pH 4,0–7,5,

przy krotności kąpieli 1:5–20 na czas 20–60 minut. Następnie utrwala się wiązanie poliheksametylenoguanidyny z napawanymi wyrobami i w końcu wyroby pierze się, płucze i suszy. Wiazanie poliheksametylenoguanidyny z napawanymi wyrobami utrwala się przez podgrzanie kąpieli po procesie napawania roztworem chlorowodoru poliheksametylenoguanidyny, wraz z umieszczonymi w niej wyrobami, do temperatury 80–95°C i utrzymywanie w tej temperaturze w czasie 30–90 minut lub przez poddanie wyrobów, po ich napawaniu roztworem chlorowodoru poliheksametylenoguanidyny i suszeniu w temperaturze 90–120°C.

Jak wynika z przytoczonych powyżej publikacji technologia wytwarzania wyrobów włókienniczych o własnościach biobójczych, w tym opartych o tlenek cynku oraz jego sole, podlega ciągłym modyfikacjom mającym na celu lepszą impregnację środków biobójczych, celem trwalszego ich osadzenia w przędzy.

Celowym byłoby zatem opracowanie sposobu wprowadzania związków cynku w wyroby włókiennicze który zapewniłby uzyskanie wydłużonych w czasie i trwalszych własnościach biobójczych, celowym byłoby ponadto aby otrzymany wyrób włókienniczy nadawał się do kontaktu ze skórą, w tym w szczególności ze skórą wrażliwą taką jak na przykład skóra twarzy.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobu włókienniczego zawierającego tlenek cynku (II) (ZnO), w którym wyrób włókienniczy napawa się wodną kąpielą apreterską o zasadowym odczynie pH zawierającą w swoim składzie rozpuszczalną w wodzie sól cynku (II) charakteryzujący się tym, że po napawaniu wyrób włókienniczy poddaje się obróbce temperaturowej w temperaturze nie mniejszej niż 150°C oraz obróbce ciśnieniowej pod ciśnieniem nie mniejszym niż 3 bar.

Korzystnie, napawanie prowadzi się kąpielą apreterską zawierającą jako sól cynku (II): octan cynku (II).

Korzystnie, napawanie prowadzi się kąpielą apreterską o odczynie pH w zakresie od 7,5 do 8,5.

Korzystnie, napawanie prowadzi się kąpielą apreterską o stężeniu soli cynku (II) w zakresie od 1 do 3%.

Korzystnie, napawanie prowadzi się kąpielą apreterską o temperaturze w zakresie od 20 do 25°C.

Korzystnie, obróbkę temperaturową i ciśnieniową prowadzi się jednocześnie.

Korzystnie, obróbkę temperaturową i ciśnieniową prowadzi się w dwóch następujących po sobie etapach, przy czym w etapie pierwszym wyrób włókienniczy obrabia się w temperaturze w zakresie 150 do 160°C i ciśnieniu w zakresie od 2 do 4 bar, a w etapie drugim wyrób włókienniczy obrabia się w temperaturze od 130 do 140°C i ciśnieniu w zakresie od 3,5 do 6 bar.

Korzystnie, obróbkę temperaturową i ciśnieniową w etapie pierwszym prowadzi się w stabilizatorze.

Korzystnie, obróbkę temperaturową i ciśnieniową w etapie drugim prowadzi się w kompaktorze, w którym wyrób włókienniczy przeprowadza się przez wały kompaktujące, a następnie przez wały sanforyzujące.

Istotą wynalazku jest także wyrób włókienniczy charakteryzujący się tym, że zawiera w swojej strukturze tlenek cynku (II) (ZnO) utworzony *in situ* w tym wyrobie włókienniczym z rozpuszczalnej w wodzie soli cynku (II) w wyniku: napawania wyrobu włókienniczego rozpuszczalną w wodzie solą cynku (II) zawartą w wodnej kąpeli apreterskiej o zasadowym odczynie pH, i przekształcenia tej soli cynku (II) w tlenek cynku (II) w wyniku prowadzonej po napawaniu obróbki temperaturowej i obróbki ciśnieniowej wyrobu włókienniczego temperaturą nie mniejszą niż 150°C oraz ciśnieniem nie mniejszym niż 3 bar.

Korzystnie, wyrób włókienniczy zawiera tlenek cynku (II) utworzony z octanu cynku (II) o stężeniu w wodnej kąpeli apreterskiej w zakresie od 1 do 3%.

Korzystnie, wyrób włókienniczy zawiera tlenek cynku (II) utworzony w wyniku stabilizacji wyrobu włókienniczego w temperaturze w zakresie 150 do 160°C i ciśnieniu w zakresie od 2 do 4 bar, i kompaktowania po stabilizacji w temperaturze w zakresie 130 do 140°C i ciśnieniu w zakresie od 3,5 do 6 bar.

Korzystnie, wyrób włókienniczy zawiera przędze z włókien naturalnych i / lub sztucznych.

Korzystnie, wyrób włókienniczy zawiera przędze z co najmniej jednym rodzajem włókien wybranych z grupy: włókien bawełnianych, włókien bambusowych, włókien wiskozowych, włókien modalowych, włókien poliestrowych oraz włókien poliamidowych.

Korzystnie, wyrób włókienniczy ma postać dzianiny.

Korzystnie, wyrób włókienniczy ma postać tkaniny.

Istotą wynalazku jest ponadto maseczka ochronna charakteryzująca się tym, że zawiera wyrób włókienniczy według scharakteryzowany powyżej do osłony ust i / lub nosa.

Korzystnie maseczka ochronna zawiera dwie warstwy wyrobu włókienniczego do osłony ust i / lub nosa.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania na rysunku na którym:

Fig. 1 przedstawia schematycznie sposób wytwarzania wyrobu włókienniczego o własnościach biobójczych według wynalazku;

Fig. 2 przedstawia schematycznie maseczkę ochronną zawierającą wyrób włókienniczy o własnościach biobójczych wytworzony sposobem według wynalazku.

Opracowany wyrób włókienniczy zawiera wbudowany w swojej strukturze tlenek cynku (II) (ZnO). W zależności od potrzeb i docelowego zastosowania, opracowany wyrób włókienniczy może mieć przykładowo postać dzianiny bądź tkaniny i może być wykonany z przędz naturalnych i/lub sztucznych, lub też przędz mieszanych, zawierających różne rodzaje włókien, przykładowo takich jak: włókna celulozowe, na przykład bawełniane, bambusowe, wiskozowe, poliestrowe bądź też mikromodalowe, w tym przykładowo włókna polinozowe (z ang. polymere non synthetique) bądź włókna HWM (z ang. high wet modulus).

Sposób wytwarzania wyrobu włókienniczego o własnościach biobójczych obejmuje operacje jego wykańczania. Opracowanym sposobem można nadawać własności biobójcze wyrobom włókienniczemu uprzednio nieobrobionym, lub też

wcześniej poddanych różnym procesom w tym przykładowo prania i/lub bielenia barwienia i /lub drukowania na przykład z ewentualnym praniem po druku.

Opracowany sposób obejmuje napawanie wyrobu włókienniczego wodną kąpielą apreterską o zasadowym odczynie pH, zawierającą rozpuszczalną w wodzie sól cynku (II). Korzystnie pH tej kąpeli utrzymuje się w zakresie lekko zasadowym: od 7,5 do 8,5, a najkorzystniej pH wynoszącym 8. Odczyn pH wodnej kąpeli apreterskiej można regulować poprzez dodatek różnych związków, na przykład wody amoniakalnej.

Wodna kąpiel apreterska zawiera rozpuszczalną w wodzie sól cynku (II) o stężeniu w tej kąpeli wynoszącym korzystnie od 1 do 3% wag., a bardziej korzystnie o stężeniu wynoszącym 1,5%. Jako rozpuszczalną w wodzie sól cynku korzystnie stosuje się octan cynku (II) ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) ze względu na brak negatywnego wpływu na organizm anionów octanowych i kwasu octowego – wodny roztwór kwasu octowego o stężeniu do 10% zwany octem, jest znanym środkiem spożywczym. Ponadto w wyższych temperaturach ocet rozkłada się jedynie do dwutlenku węgla i wody – bez generowania szkodliwych dla zdrowia związków.

W prowadzonym procesie korzystnie stosuje się kąpiel apreterską o stężeniu octanu cynku wynoszącym 1,5%. Jest to wartość stężenia zapewniająca uzyskanie optymalnych własności biobójczych w wyrobie włókienniczym. Natomiast stosowanie kąpeli apreterskich o wyższych stężeniach octanu cynku, powyżej 3% nie powoduje znaczącego wzrostu własności biobójczych otrzymywanych wyrobów.

Napawanie można prowadzić przykładowo na fulardzie stabilizatora, korzystnie utrzymując temperaturę wodnej kąpeli apreterskiej w trakcie napawania w zakresie od 20 do 25°C. Czas napawania może być różny, w zależności od rodzaju przędzy z jakiej wykonany jest wyrób włókienniczy oraz splotu. Napawanie prowadzi się przez czas niezbędny na zwilżenie przędz wyrobu włókienniczego wodną kąpielą apreterską. Przykładowo czas napawania dzianiny bawełnianej o splotcie lewo-prawym (single jersey) może wynosić od 30 do 60 sekund.

Po procesie napawania wyrób włókienniczy poddaje się obróbce temperaturowej - w temperaturze nie niższej niż 150°C oraz obróbce ciśnieniowej pod ciśnieniem nie mniejszym niż 3 bar. Korzystnie obróbkę temperaturową prowadzi

się w czasie nie krótszym niż 5 min, a bardziej korzystnie obróbkę temperaturową prowadzi się przez czas od 5 do 10 minut, a obróbkę ciśnieniową prowadzi się w czasie od 1 do 10 minut, a korzystnie w czasie 5 minut.

Obróbkę temperaturową i ciśnieniową można prowadzić w następujących po sobie operacjach, korzystnie w pierwszym etapie poddając wyrób po napawaniu obróbce temperaturowej, a następnie obróbce ciśnieniowej ewentualnie w podwyższonej temperaturze, lub też obróbkę temperaturową i ciśnieniową można prowadzić jednocześnie - poddając wyrób włókienniczy w tym samym czasie działaniu podwyższonej temperatury i ciśnienia.

Zastosowana obróbka temperaturowa oraz ciśnieniowa umożliwiają zachodzenie reakcji w wyniku której z soli cynku powstaje tlenek cynku (II) (ZnO) oraz odpowiedni kwas. Przykładowo, z octanu cynku (II) powstaje tlenek cynku (II) oraz kwas octowy. Opracowanym sposobem reakcja ta zachodzi *in situ* – w wyrobie włókienniczym, a powstały tlenek cynku (ZnO) ma postać „łańcuszków”, które wbudowane są w strukturę przędzy, a bardziej szczegółowo: „łańcuszki” utworzonego ZnO są przeplecione pomiędzy włóknami przędzy wyrobu włókienniczego, co zapewnia trwalsze wbudowanie ZnO w strukturze tego materiału. Skład wodnej kąpieli apreterskiej i jej odczyn zasadowy, a korzystnie lekko zasadowy oraz opracowane warunki procesowe obróbki temperaturowej i ciśnieniowej po napawaniu, łącznie zapewniły bardziej równomierny rozkład tlenku cynku (II) - w całej objętości tego wyrobu. Podwyższona temperatura wynosząca co najmniej 150°C, umożliwia inicjację reakcji, i tworzenie się „łańcuszków” ZnO, natomiast obróbka ciśnieniowa zapewnia odpowiednie warunki propagacji tej reakcji oraz uzyskanie wydajności produktu w postaci „łańcuszków” ZnO, które są trwale i równomiernie wbudowane w wyrobie włókienniczym - w wyniku tego wyrób włókienniczy wykazuje trwalsze i bardziej jednorodne własności biobójcze.

Opcjonalnie, obróbkę temperaturową i ciśnieniową wyrobu włókienniczego po napawaniu można prowadzić w następujących po sobie dwóch etapach: w etapie pierwszym stosując wyższą temperaturę, korzystnie w zakresie od 150 do 160°C i ewentualnie ciśnienie w zakresie od 2 do 4 bar, a w etapie drugim stosując wyższe ciśnienie w zakresie od 3,5 do 6 bar oraz temperaturę korzystnie w zakresie od 130 do 140°C.

Dwuetapową obróbkę wyrobu włókienniczego można prowadzić w wykańczalniczym ciągu technologicznym, który schematycznie przedstawiono na Fig. 1, gdzie w etapie 11 prowadzi się napawanie, w etapie 12 prowadzi się stabilizację dzianiny podczas której realizowany jest etap pierwszy obróbki temperaturowej i ciśnieniowej wyrobu włókienniczego, a następnie w etapie 13 prowadzi się kompaktowanie w trakcie którego realizowany jest drugi etap obróbki w którym wyrób poddaje się działaniu nieco niższej temperatury: wynoszącej co najmniej 130°C oraz ciśnieniu w zakresie od 3,5 do 6 bar. Stabilizację można prowadzić przykładowo na suszarce ramowej. W wyniku wysokotemperaturowej stabilizacji produkt uboczny reakcji tworzenia się ZnO – kwas, przykładowo kwas octowy odparowuje z wyrobu włókienniczego. Ponadto ilości śladowe kwasu octowego w wyrobie nie wykazują negatywnego wpływu na organizm ludzki.

Obróbka wyrobu włókienniczego za pomocą znanych urządzeń, stabilizatora i kompaktora umożliwi realizację opracowanego sposobu za pomocą znanych i dostępnych urządzeń, dzięki czemu proces może być realizowany w warunkach przemysłowych - bez konieczności stosowania dodatkowych operacji technologicznych czy niestandardowej aparatury.

Ponadto prowadzenie obróbki ciśnieniowej wyrobu włókienniczego z udziałem kompaktora - zgodnie z powyższym opisem, umożliwi dodatkowe utwalenie wytwarzanego ZnO w strukturze wyrobu włókienniczego, zapewniając jeszcze trwalsze własności biobójcze wyrobu. Jest to spowodowane tym, że wyrób w kompaktorze poddawany jest sanforyzacji - na wałach sanforyzujących co zapewnia odpowiednią obróbkę ciśnieniową wyrobu, w wyniku zastosowanego docisku wałów w zakresie od 3,5 do 5 bar.

Otrzymany opracowanym sposobem wyrób włókienniczy - zawierający tlenek cynku utworzony *in situ*: w wyrobie włókienniczym, wykazuje przedłużone w czasie i trwalsze własności biobójcze, odporne na wielokrotne pranie i prasowanie wysokotemperaturowe; w szczególności własności biobójcze wyrobu włókienniczego ulegają nieznacznemu osłabieniu po procesie prania, natomiast w wyniku prasowania, korzystnie w temperaturze: 120 - 130°C, jego własności biobójcze ulegają poprawie.

Z tego względu wyrób włókienniczy nadaje się między innymi do produkcji akcesoriów medycznych, w tym maseczek ochronnych jako ich element przeznaczony do zakrywania ust i/lub nosa. Na Fig. 2 przedstawiono przykładową postać maseczki ochronnej zawierającej wyrób włókienniczy 20 o własnościach biobójczych z tlenkiem cynku wytworzonym w wyrobie włókienniczym (*in situ*). W zależności od potrzeb wyrób włókienniczy 20 na maseczkę może być wykonany z tkaniny lub dzianiny. W celu zapewnienia przewiewności z jednoczesnym zachowaniem dużej powierzchni kontaktu powietrza z włóknami wyrobu włókienniczego korzystnie maseczka ochronna może zawierać dwie warstwy wyrobu włókienniczego, zachodzące na siebie.

Przykładowo maseczka ochronna może zawierać wyrób włókienniczy w postaci dwóch warstw dzianiny, każda warstwa wykonana z przędz bawełnianych, o grubości 110 – 130 g/m<sup>2</sup> i splocie lewo-prawym. Taki rodzaj dzianiny na maseczkę przy zastosowaniu dwóch warstw dzianiny zachodzących na siebie zapewnia dobre własności biobójcze, w tym: bakterio-, grzybo- i wirusobójcze, z jednoczesną przewiewnością maseczki. Ponadto, taka konstrukcja maseczki - z powyższą dzianiną, zapewnia dla jej użytkownika nie tylko ograniczenie ryzyka przeniesienia patogenów drogą kropelkową przez użytkownika maseczki do otoczenia, lecz także zmniejszenie ryzyka wprowadzenia patogenu z otoczenia do organizmu użytkownika – ponieważ dwie nachodzące na siebie warstwy powyższej dzianiny, ze względu na jej własności biobójcze, wykazują w pewnym zakresie działanie filtrujące, oczyszczając powietrze wydychane i wdychane z patogenów które mają styczność z tlenkiem cynku (II) zawartym w dwóch warstwach dzianiny z których zbudowana jest maseczka ochronna.

Maseczka ochronna wykonana z wyrobu włókienniczego nadaje się do wielokrotnego użytku oraz może być prana oraz prasowana. Korzystnie maseczkę ochronną można prać raz w tygodniu, a prasować nawet kilka razy dziennie – po każdym jej użyciu - w celu jej dezynfekcji oraz poprawy własności biobójczych wyrobu włókienniczego.

Ponadto wyrób włókienniczy wytworzony opracowanym sposobem ze względu na zawartość tlenku cynku (II) wytworzonego *in situ*, w kontakcie ze skórą wykazuje działanie nie tylko biobójcze lecz także regeneracyjne w tym przeciwstarzeniowe,

pielęgnujące i antyoksydacyjne. W związku z tym materiał włókienniczy wykonany zgodnie z opracowanym sposobem nadaje się do produkcji różnych wyrobów odzieżowych, w tym w szczególności do kontaktu ze skórą, a także na wyroby medyczne, przykładowo gazy, bandaże, odzież ochronną, czy maseczki ochronne, a także do stosowania przy różnych zabiegach kosmetycznych.

Celem weryfikacji własności biobójczych materiału włókienniczego według opracowanego sposobu, wykonano testy jego własności biobójczych wobec *Staphylococcus aureus* (gronkowca złocistego), *Streptococcus pneumoniae* (dwoinka zapalenia płuc) oraz grzyba *Candida albicans* występującego powszechnie w środowisku, według metody PN-ENISO 20743 : 2013 -10. Testy wykonano dla wyrobu włókienniczego nie pranego, a także po pięciu i po dziesięciu praniach w temperaturze: 40, 50 i 60°C z dodatkiem detergentu, oraz dla wyrobu nie poddanego praniu lecz wyprasowanego żelazkiem o temperaturze 120 i 130°C oraz dla wyrobu po 10 cyklach prania i następnego prasowania. Próbki wyrobu włókienniczego nieprane wykazywały bardzo silną aktywność antybakteryjną i przeciwgrzybiczą: dwukrotnie przewyższającą wartość górnej granicy silnych właściwości antybakteryjnych. Próbki po pięciu i po dziesięciu praniach nadal wykazywały silną aktywność antybakteryjną i przeciwgrzybiczą.