

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **215651**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **388072**

(22) Data zgłoszenia: **19.05.2009**

(51) Int.Cl.

D06M 13/33 (2006.01)

B01D 39/14 (2006.01)

(54)

Elektretowa włóknina pneumotermiczna

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.11.2010 BUP 24/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2014 WUP 01/14

(73) Uprawniony z patentu:

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

**FILTER-SERVICE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Zgierz, PL**
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA MAJCHRZYCKA,
Dobra Nowiny, PL**
AGNIESZKA BROCHOCKA, Łódź, PL
WIKTOR ORLIKOWSKI, Łódź, PL
IZABELLA KRUCIŃSKA, Łódź, PL
EULALIA GLIŚCIŃSKA, Łódź, PL
JACEK KRZYŻANOWSKI, Łódź, PL
IZA ŁYSIAK, Zgierz, PL
BOGUMIŁ BRYCKI, Poznań, PL
BEATA GUTAROWSKA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 215651 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest elektretowa włóknina pneumotermiczna przeznaczona zwłaszcza jako materiał filtracyjny do konstrukcji bioochron układu oddechowego oraz układów klimatyzacji.

Zasady postępowania przy ryzyku związanym z narażeniem pracowników na czynniki biologiczne zawarte są w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/54/EC z 18 września 2000 r., wdrożonej do prawa polskiego. Według klasyfikacji zawartej ww. dyrektywie, np. do trzeciej grupy czynników (wysokiego ryzyka) należy zaliczyć obecność w środowisku pracy takich mikroorganizmów jak *Mycobacterium tuberculosis*, stanowiących znaczne zagrożenie dla układu oddechowego pracowników zatrudnionych w Zakładach Opieki Zdrowotnej. W takim przypadku konieczne jest dostarczenie przez pracodawców środków ochrony indywidualnej, w postaci filtrów i półmasek filtrujących, zapewniających wysoki stopień wychwytywania cząstek biologicznych ze strugi powietrza, przy jednoczesnym hamowaniu ich rozwoju w materiale filtracyjnym. Jednocześnie tego typu środki ochrony indywidualnej powinny być odpowiednio badane pod kątem ich skuteczności ochronnej i potwierdzana ich zgodność z zasadniczymi wymaganiami dyrektywy 89/686/EWG określającej tryb wprowadzania do obrotu na terenie Unii Europejskiej środków ochrony indywidualnej. Do chwili obecnej brak jest na rynku tego typu środków, które mogą być przydzielane pracownikom do ochrony układu oddechowego przed zagrożeniami biologicznymi.

Dobierając włókniny filtracyjne kierowano się następującymi ogólnymi kryteriami:

- zapewnienie alternatywnej skuteczności filtracji w odniesieniu do bioaerozoli i aerozoli testowych, poprzez zmianę parametrów strukturalnych włókien (grubości włókien, porowatości włókniny) oraz efektywnej aktywacji elektrostatycznej,
- uzyskanie niskich wartości oporu przepływu powietrza przez warstwy filtracyjne (znacznie poniżej wymagań w zakresie standardów obowiązujących dla półmasek stosowanych w warunkach przemysłowych), przy zachowaniu kryterium skuteczności, poprzez regulację parametrów strukturalnych włókien (grubości włókien, porowatości włókniny) oraz możliwości rozwinięcia powierzchni filtracyjnej w konstrukcji bioochrony.

Materiałem powszechnie używanym do filtracji w sprzęcie ochrony układu oddechowego są włókniny o właściwościach elektrostatycznych wytwarzanych techniką klasycznego igłowania z efektem tryboelektrycznym i włókniny wytwarzane systemem pneumotermicznego formowania runa (melt-blown), w których ładunek jest wprowadzany metodą aktywacji elektrostatycznej. Materiał filtracyjny przeznaczony do wytwarzania sprzętu ochrony układu oddechowego stanowi najczęściej układ różnych włókien filtracyjnych, w którym każda z warstw pełni określoną rolę, taką jak: filtracja wstępna, filtracja właściwa, osłona warstwy filtracyjnej przed uszkodzeniami mechanicznymi.

Filtracja wstępna polega na usuwaniu cząstek aerozolu o większych wymiarach. Materiałem spełniającym tę rolę, a obecnie powszechnie stosowanym do tego celu jest włóknina igłowana wytwarzana z włókien sztucznych, w tym włókien poliolefinowych. Charakteryzuje się ona znaczną porowatością, niskimi oporami przepływu powietrza (40 Pa) i niską skutecznością filtracji (50%).

Podstawową rolę filtracji właściwej spełnia elektretowa włóknina wytwarzana systemem pneumotermicznego formowania runa z polimerów poliolefinowych (melt-blown). W tego typu włókninach architektura tworzonych włókien, stopień wypełnienia włóknami przestrzeni włókniny, parametry metrologiczne włókien i włókniny są czynnikami, wpływającymi na opory przepływu i skuteczność filtracji cząstek aerozoli obecnych w przepływającym gazie nośnym. Charakteryzuje się ona wysoką skutecznością filtracji (średnio ok. 98%) przy zachowaniu oporów przepływu powietrza na poziomie ok. 120 Pa.

Jako materiał spełniający ochronę przed uszkodzeniami mechanicznymi stosuje się włókninę typu spun-bonded lub melt-blown wytwarzaną z polimerów termoplastycznych lub z włókien poliestrowych dwustronnie natryskiwaną spienionym polialkoholem winylowym lub włókninę igłowaną jednorodną lub z mieszanki włókien.

Z wcześniej przeprowadzonego rozpoznania ww. materiałów filtracyjnych wynika, że nie zapewniają one spełnienia warunków dotyczących skutecznego zatrzymywania cząstek bioaerozolu w materiale filtracyjnym i hamowania rozwoju mikroorganizmów zdeponowanych w materiale filtracyjnym w czasie. Konieczne było zatem wprowadzenie w strukturę włókien elementów aktywnych biologicznie (tzw. biocydów) oraz zastosowanie włókien polimerowych o wykazanej aktywności wobec mikroorganizmów, co zapewnia uzyskanie właściwości bioaktywnych.

Znane jest z polskiego opisu patentowego nr 174680 nadawanie włóknom syntetycznym właściwości antybakteryjnych przez wstępne spęcznianie włókien benzenem lub toluenem, a po usunię-

ciu rozpuszczalnika napawanie kąpielą modyfikującą, zawierająca biocyd szeregu nitrofuranowego, katalizator, aktywator napawania i/lub dyspergator.

Znany jest także z polskiego opisu patentowego nr 179483 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 wynalazku nr P-378771 rozwiązanie polegające na wprowadzeniu w strugę polimeru środka bioaktywnego i trwałego połączenia go z polimerem polipropylenu poprzez zastosowanie specjalnej konstrukcji głowicy włóknotwórczej. Jako środek bakteriobójczy stosowano pył srebra.

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. Z tego powodu stosuje się środki biobójcze w postaci pyłu, takie jak pył srebra, który równomiernie wnika w strukturę włókna w momencie, gdy włókno ma konsystencję półpłynną. Działanie takiego środka biobójczego jest ograniczone jedynie do tej jego części, która znajduje się bezpośrednio na powierzchni włókna, pozostała część pyłu srebra w zasadzie nie jest aktywna ze względu na swoje posadowienie we wnętrzu włókna. Poza niską skutecznością biobójczą występują duże straty nieaktywnego środka biobójczego, zawartego w masie polimeru, tworzącego włókna.

Z wcześniej przeprowadzonego rozpoznania ww. materiałów filtracyjnych wynika, że nie zapewniają one warunków dotyczących skutecznego zatrzymywania cząstek bioaerozolu w materiale filtracyjnym i hamowania rozwoju mikroorganizmów zdeponowanych w materiale filtracyjnym w czasie. Konieczne było zatem opracowanie włókniny filtracyjnej ze skutecznym środkiem biobójczym, która będzie nadawała się do konstrukcji bioochron.

Elektretowa włóknina pneumatyczna składa się z włókien o średniej średnicy 1,0 μm , otrzymanej poprzez rozdmuch roztopionego polimeru, z naniesionym środkiem biobójczym, składającym się z perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm z naniesionymi na jego powierzchnię substancjami czynnymi o składzie, w przeliczeniu na masę wszystkich substancji czynnych, 15-75% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 3-30% wagowych chlorku N-benzylu-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 1,5-45% wagowych N,N-bis(3-aminopropylu)-N-dodecyloaminy, 0,3-30% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego oraz 1,5-12% wagowych gliceryny, przy czym łączna zawartość substancji czynnych wynosi od 2 do 8% wagowych, a perlitu od 92 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego, przy czym cząsteczki środka biobójczego częściowo zawarte są w masie włókien, a częściowo znajdują się poza włóknem.

Środek biobójczy otrzymuje się poprzez natryskiwanie suchego perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm 2-15% roztworem w niższym alkoholu alifatycznym, korzystnie 2-propanolu i wodzie substancji czynnych o składzie, w przeliczeniu na całkowitą masę substancji czynnych, 15-75% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 3-30% wagowych chlorku N-benzylu-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 1,5-45% wagowych N,N-bis(3-aminopropylu)-N-dodecyloaminy, 0,3-30% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego, 1,5-12% wagowych gliceryny. Po dokładnym wymieszaniu składników otrzymany środek biobójczy suszy się pod normalnym ciśnieniem a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem usuwając wodę i alkohol. Po zakończeniu suszenia środek poddaje się homogenizacji, przy czym zawartość substancji czynnych wynosi od 2 do 8% wagowych, a perlitu od 92 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego.

Otrzymany środek biobójczy nanosi się na włókninę w procesie rozdmuchiwanie roztopionego polimeru, przy czym środek biobójczy podaje się oddzielnie na wylocie z dysz powietrza rozdmuchujących polimer w głowicy włóknotwórczej. Cechą charakterystyczną włókniny według wynalazku jest to, że cząsteczki środka biobójczego, będącego ciałem stałym o średnicy cząsteczek większej niż średnica włókna, częściowo znajdują się w strukturze włókna polimerowego tworząc połączenie z nim, a częściowo znajdują się poza włóknem. Cecha ta pozwala na wyraźne zwiększenie powierzchni aktywnej środka biobójczego przy zdecydowanym zmniejszeniu jego skutecznej ilości.

Zastosowanie w bioochronach układu oddechowego włókniny filtracyjnej według wynalazku umożliwia zapewnienie efektywnego zatrzymywania w warstwie filtracyjnej mikroorganizmów o wielkości co najmniej 0,3 μm , przy jednoczesnym hamowaniu ich namnażania w czasie 2 godzin użytko-

wania oraz wydłużenie czasu skutecznej ochrony materiału filtracyjnego, z zachowaniem klasy ochronnej, wobec bioaerozoli ze stałą i ciekłą fazą rozproszenia.

Przykład I.

Środek biobójczy składał się z:

- 94% wagowych perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm z naniesionym na jego powierzchnię preparatem biobójczym w ilości 6% wagowych składającym się z
- 55% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 10% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 20% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy,
- 10% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylogowego,
- 5% wagowych gliceryny.

Środek otrzymano w następujący sposób:

Przygotowano rozpuszczalnik składający się z 10% wagowych wody demineralizowanej oraz 90% wagowych propanolu-2. W rozpuszczalniku rozpuszczono substancje czynne o składzie:

- 55% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 10% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 20% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy,
- 10% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylogowego,
- 5% wagowych gliceryny.

Użyto 7,65 kg rozpuszczalnika i 850 g substancji czynnych. Roztwór natryskiwano na 13,316 kg suchego perlitu o uziarnieniu nie większym niż 30 μm . Natryskiwanie perlitu prowadzono w wolnoobrotowym mieszalniku w czasie 4 godzin. Po dokładnym wymieszaniu modyfikowany perlit suszono w temperaturze $20\pm 2^\circ\text{C}$ pod normalnym ciśnieniem przez 48 godzin, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze $20-30^\circ\text{C}$ przez 48 godzin. Po zakończeniu suszenia modyfikowany perlit poddano homogenizacji. Wysuszony środek biobójczy zawierał 6% wagowych substancji czynnych oraz 94% perlitu. Środek został naniesiony na powierzchnię włókien w urządzeniu do otrzymywania elektretowych włókien pneumatycznych, przy czym środek ten był podawany bezpośrednio na wylocie z dysz powietrza rozdmuchujących polimer w głowicy włóknotwórczej.

Przykład II.

Środek biobójczy składał się z:

- 92% wagowych perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm z naniesionymi na jego powierzchnię substancjami czynnymi w ilości 8% wagowych składającymi się z
- 30% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 20% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 25% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy,
- 15% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylogowego,
- 10% wagowych gliceryny.

Środek otrzymano w następujący sposób:

Przygotowano rozpuszczalnik składający się z 10% wagowych wody demineralizowanej oraz 90% wagowych propanolu-2. W rozpuszczalniku rozpuszczono substancje czynne o składzie:

- 30% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 20% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego,
- 25% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy,
- 15% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylogowego,
- 10% wagowych gliceryny.

Użyto 7,65 kg rozpuszczalnika i 850 g substancji czynnych. Roztwór natryskiwano na 9,775 kg suchego perlitu o uziarnieniu nie większym niż 30 μm . Natryskiwanie perlitu prowadzono w wolnoobrotowym mieszalniku w czasie 4 godzin. Po dokładnym wymieszaniu środek biobójczy suszono w temperaturze $20\pm 2^\circ\text{C}$ pod normalnym ciśnieniem przez 48 godzin, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze $20-30^\circ\text{C}$ przez 48 godzin. Po zakończeniu suszenia środek poddano homogenizacji. Wysuszony środek biobójczy zawierał 8% wagowych substancji czynnych oraz 92% perlitu. Środek został naniesiony na powierzchnię włókien w urządzeniu do otrzymywania elektretowych włókien pneumatycznych, przy czym środek ten był podawany bezpośrednio na wylocie z dysz powietrza rozdmuchujących polimer w głowicy włóknotwórczej.

Przykład III.

Przygotowano układ materiałów filtracyjnych przeznaczonych do konfekcjonowania bioochron układu oddechowego:

- Bioaktywna włóknina igłowana z efektem tryboelektrycznym stanowiąca warstwę konstrukcyjną wykonana jest z mieszanki włókien:
40% bikomponent Bico 4,4 dtex/51 mm,
50% włókno akrylowe 3,3 dtex /60 mm prane - bio,
10% włókno nitril static o właściwościach antyelektrostatycznych.
- Bioaktywna włóknina melt-blown z polipropylenu według wynalazku.
- Włóknina melt-blown z polipropylenu bez środka biologicznie aktywnego.
- Włóknina melt-blown z polipropylenu bez środka biologicznie aktywnego.
- Bioaktywna włóknina melt-blown z polipropylenu według wynalazku.
- Bioaktywna włóknina igłowana z efektem tryboelektrycznym stanowiąca warstwę konstrukcyjną wykonana jest z mieszanki włókien:
40% bikomponent Bico 4,4 dtex/51 mm,
50% włókno akrylowe 3,3 dtex /60 mm prane - bio,
10% włókno nitril static o właściwościach antyelektrostatycznych.

Układy warstw filtracyjnych poddano ocenie w aspekcie ich właściwości filtracyjnych i mikrobiologicznych - tabela 1

Tabela 1. Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej oraz efektu skuteczności filtracji układu zawierającego włókninę bioaktywną z dodatkiem 8% środka biobójczego oraz układu kontrolnego bez środka biobójczego.

Rodzaj oznaczenia	Układ filtracyjny kontrolny	Układ filtracyjny z włókniną z dodatkiem 8% środka biobójczego
Aktywność przeciwdrobnoustrojowa		
Liczba <i>E. coli</i> w czasie 0 h (CFU/próbka)	średnia: 2.53x10 ⁴ ;	średnia: 1.58x10 ⁴ ; SD: 1.60x10 ⁴
Liczba <i>E. coli</i> w czasie 6 h (CFU/próbka)	SD: 1.04x10 ⁴ średnia:	średnia: 0; SD: 0
Redukcja <i>E. coli</i> (%)	1.35x10 ⁴ ; SD: 1.18 x 10 ⁴ 46.64	100
Liczba <i>S. aureus</i> w czasie 0 h (CFU/próbka)	średnia: 3.93x10 ⁴ ;	średnia: 4.76x10 ³ ; SD: 4.2x10 ³
Liczba <i>S. aureus</i> w czasie 6 h (CFU/próbka)	SD: 3.6x10 ⁴	średnia: 0; SD: 0
Redukcja <i>S. aureus</i> (%)	średnia: 1.28x10 ⁴ ; SD: 1.27x10 ⁴ 67.43	100
Skuteczność filtracji (% zatrzymanych cząstek)		
Aerozol NaCl	98.3±1.0	98.7±1.1
Aerozol mgły oleju parafinowego	95.6±1.5	94.9±1.7
<i>Escherichia coli</i>	99.9±0.1	99.8±0.1
<i>Staphylococcus aureus</i>	99.9±0.1	99.9±0.1

SD - odchylenie standardowe

Zastosowanie w bioochronach układu oddechowego warstw filtracyjnych według wynalazku umożliwia zapewnienie efektywnego zatrzymywania w warstwie filtracyjnej mikroorganizmów o wielkości co najmniej 0,3 μm, przy jednoczesnym hamowaniu ich namnażania w czasie 2 godzin użytkowania oraz wydłużenie czasu skutecznej ochrony materiału filtracyjnego, z zachowaniem klasy ochronnej wobec bioaerozoli ze stałą i ciekłą fazą rozproszenia.

Widok włókniny według wynalazku ze środkiem biobójczym został przedstawiony na rysunku Fig. 1. Na przedstawionym rysunku wyraźnie widoczne jest, że środek biobójczy nie jest w całej swej objętości połączony z masą włókien. Cecha ta pozwala na wyraźne zwiększenie powierzchni aktywnej środka biobójczego.

Zastrzeżenie patentowe

Elektretowa włóknina pneumatyczna zawierająca środek biobójczy, **znamienna tym**, że składa się z włókien o średniej średnicy 1,0 μm , otrzymanej poprzez rozdmuch roztopionego polimeru, z naniesionym środkiem biobójczym, składającym się z perlitu o średnicy ziaren nie większej niż 30 μm z naniesionymi na jego powierzchnię substancjami czynnymi o składzie, w przeliczeniu na masę wszystkich substancji czynnych, 15-75% wagowych chlorku N,N-didecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 3-30% wagowych chlorku N-benzylo-N-dodecylo-N,N-dimetyloamoniowego, 1,5-45% wagowych N,N-bis(3-aminopropyl)-N-dodecyloaminy, 0,3-30% wagowych soli sodowej kwasu 2-fosfonobutano-1,2,4-trikarboksylowego oraz 1,5-12% wagowych gliceryny, przy czym łączna zawartość substancji czynnych wynosi od 2 do 8% wagowych, a perlitu od 92 do 98% wagowych w masie całkowitej środka biobójczego, przy czym cząsteczki środka biobójczego częściowo zawarte są w masie włókien, a częściowo znajdują się poza włóknem.

Rysunek

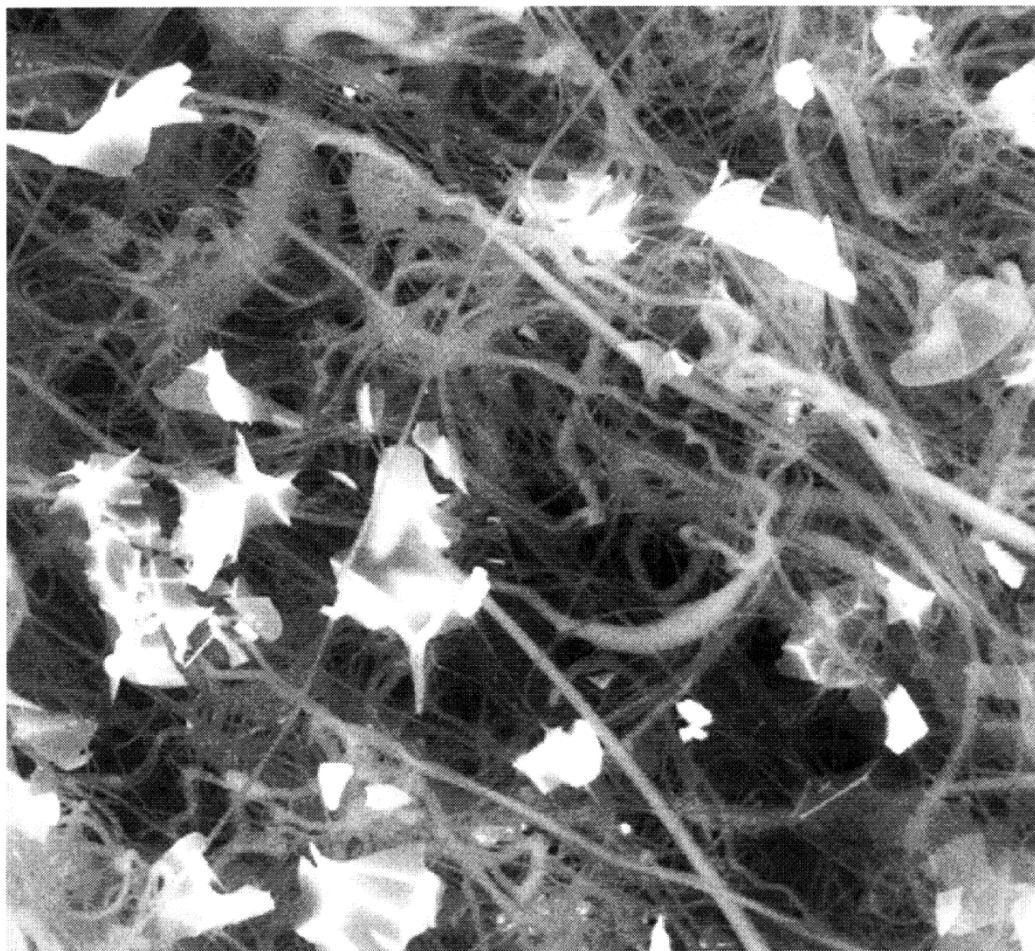


Fig. 1