



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120336** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)
D06M 13/00
A61L 2/16 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: a 2019 01160 (22) Дата подання заявки: 05.02.2019 (24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.11.2019 (41) Публікація відомостей про заяву: 12.08.2019, Бюл.№ 15 (46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.11.2019, Бюл.№ 21 (72) Винахідник(и): Мартирисян Ірина Ашотівна (UA), Пахолюк Олена Василівна (UA), Монька Наталія Ярославівна (UA), Комаровська-Порохнявець Олена Зорянівна (UA), Лубенець Віра Ільківна (UA) (73) Власник(и): ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039 (UA) (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Мартирисян І.А. Вплив біоцидного оброблення целюлозовмісних текстильних матеріалів на зміну їх властивостей / І.А. Мартирисян, О.В. Пахолюк, В.І. Лубенець // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. - 2018. - № 6 (267). - С. 94-98.	(56) Пахолюк О.В. Дослідження ефективності біоцидних речовин для оброблення одягових текстильних матеріалів спеціального призначення / О.В. Пахолюк, В.І. Лубенець, І.А. Мартирисян // Товарознавчий вісник. - 2018. - Вип. 11. - С. 100-108. UA 102532 U, 10.11.2015 Пономарева Е.А. Влияние препаратов с наночастицами серебра на свойства текстильных материалов / Е.А. Пономарева, Т.В. Яковенко // Авиационные материалы и технологии. - 2013. - №4. - С. 35-38. UA 117185 U, 26.06.2017 UA 68230 U, 26.03.2012 Горященко С.Л. Аналіз обладнання для нанесення полімерного покриття на текстильні матеріали / С.Л. Горященко // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. - 2015. - № 2 (223). - С. 37-40. Березненко М.П. Розробка нового асортименту синтетичних ниток, модифікованих нанопрепаратами/ М.П. Березненко, В.І. Власенко, В.І. Вісленко, Н.О. Курлова, Л.В. Міхійєнкова // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. - 2011. - № 3. С. 104-108. RU 2114229 C1, 27.06.1998 RU 2256675 C2, 20.07.2005 UA 77586 C2, 15.12.2006 SU 1340257 A1, 18.09.1988
---	--

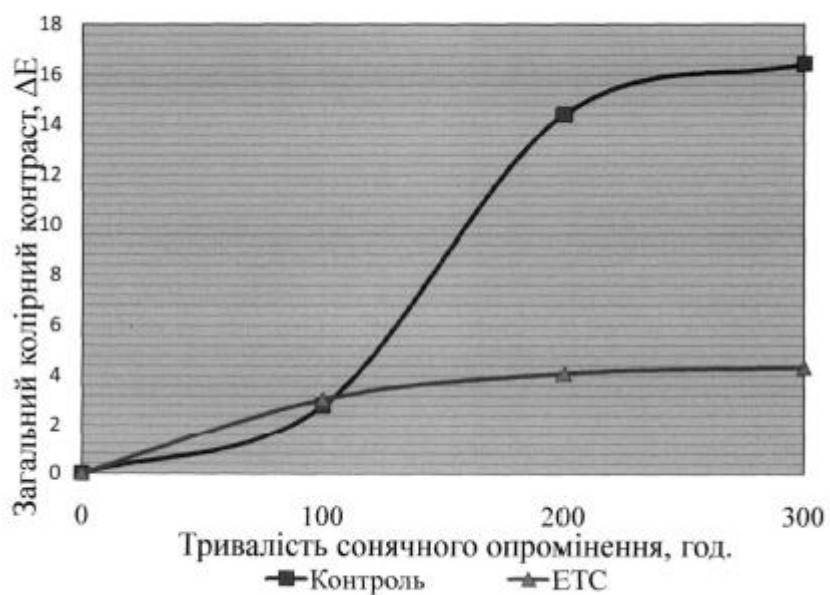
(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З АНТИМІКРОБНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**(57) Реферат:**

Винахід належить до текстильної промисловості, а саме до способу обробки текстильних матеріалів біоцидними речовинами, зокрема для надання антимікробних властивостей та може бути застосований для тканин спеціального та побутового призначення.

Спосіб передбачає отримання целюлозовмісних текстильних матеріалів з антимікробними властивостями, суть якого полягає в обробці тканин шляхом їх просочення, приготовленим спиртово-водним розчином етилтіосульфатанілату (ЕТС) з мінімально дієвою концентрацією 0,1-0,5 % протягом 2-3 хв. до повного вологого приросту з подальшим віджиманням на плюсовці та термообробкою за температури 70-75 °С протягом 5-7 хв до залишкової вологості 6-8 %. При цьому спиртово-водний розчин готують. при їх співвідношенні, мас. %: етилового спирту (50-60) і води (40-50).

UA 120336 C2

Запропонований спосіб забезпечує високу та тривалу грибостійкість та біостійкість целюлозовмісних тканин і є екологічно безпечним. Дозволяє зберегти гігієнічні показники та суттєво поліпшити фізико-механічні показники, зокрема підвищуються розривні характеристики та стійкість забарвлення тканин до тривалої дії сонячного опромінення на 30-35 %.



Фіг. 1

Винахід належить до текстильної промисловості, а саме до способу обробки текстильних матеріалів біоцидними речовинами, зокрема для надання антимікробних властивостей та може бути застосований для тканин спеціального та побутового призначення.

Відомий спосіб отримання срібновмісних целюлозних матеріалів, що полягає у просоченні тканини при кімнатній температурі водним розчином, що містить AgNO_3 і гліцерин з наступним нагріванням до потемніння та сушінням. [Патент РФ № 2256675, МПК C08L 1/02, C08K 3/28, C08B 1/00, 20.07.05. Способ получения серебросодержащих целлюлозных материалов].

Недоліком способу є нетривала бактерицидна активність після волого-теплової обробки та необхідність підтримки температурного режиму протягом тривалого часу, що не тільки може призвести до деструкції тканини, але й підвищує вартість.

Відомим способом антимікробної обробки бавовняних текстильних виробів є обробка розчином препарату на основі алкілдиметилбензиламонійхлориду, яку проводять при $60\ldots 70^\circ\text{C}$. [Патент РФ № 2114229. Способ антимикотической отделки текстильных изделий, содержащих хлопковое волокно. МПК6 D06M 13/463, D06P 3/62, D06P 5/06. Опубл. 1998.06.27]. Недоліком даного способу є використання хлорвмісного препарату, що не є екологічно безпечним.

Відомо також винахід за патентом СРСР 1340257, D06M 14/04, 1984, суть якого полягає у попередньому введенні на целюлозовмістну тканину полі-1,2-диметил-5 вінілперидинійметилсульфату з подальшим нанесенням антимікробної речовини - динатрієвої солі гексахлорофену, з подальшою термообробкою при від 102 до 115°C в середовищі водяної пари протягом 0,5-1,5 хвилин і промиванням.

Недоліком цього способу є складність і тривалість процесу обробки текстильних матеріалів, а також токсичність сполуки - динатрієвої солі гексахлорофену.

Відомі також способи просочення текстильних матеріалів біоцидними речовинами: введення хімічного агента на останній стадії виробництва - стадії фарбування [див. Zille A. Application of nanotechnology in antimicrobial finishing of biomedical textiles /A. Zille, L. Almeida, T. Amorim, N. Cameiro, M.F. Esteves, C.J. Silva, A.P. Souto (2014). Mater. Res. Express - (1) 032003], модифікація тканини на стадії створення пряжі, тобто агент вводиться безпосередньо у полімерне волокно [див. М.П. Березненко, В.І. Власенко, В.І. Вісленко, Н.О. Курлова, Л.В. Міхєнкова Розробка нового асортименту синтетичних ниток, модифікованих нанопрепаратами // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. - 2011. № 3. С. 104-108] та бомбардування тканини зарядженими частинками, що несуть антибактеріальний агент [Горященко С.Л. Аналіз обладнання для нанесення полімерного покриття на текстильні матеріали // Вісник Хмельницького національного університету. - 2015. - № 2 (223). - С. 37-40.].

Недоліком описаних способів є те, що нанесення цих препаратів сприяє погіршенню споживних властивостей, зокрема знижує розривальне навантаження, стійкість до прання тощо).

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, є спосіб одержання бактерицидного матеріалу з наночастками срібла та міді [див. Патент України № 102532 Спосіб одержання бактерицидного матеріалу на основі нанорозмірного композиту срібла і міді, опубл. 10.11.2015 р.], який полягає у приготуванні водних розчинів нітрату срібла із сульфатом міді в концентраціях $1,7\cdot 10^{-4}$ - $1,7\cdot 10^{-2}\%$ мас. і $2,5\cdot 10^{-4}$ - $2,5\cdot 10^{-2}\%$ мас. Відповідно, масова частка нітрату срібла до сульфату міді складає 1:1,47, забезпечуючи молярне співвідношення іонів срібла до іонів міді у розчині 1:1. Потім вимочують тканину протягом 15-30 хв. та проводять термообробку контактом з розігрітою до $205\text{-}225^\circ\text{C}$ поверхнею до появи жовтого або жовто-коричневого забарвлення.

Даний спосіб вибрано прототипом. Прототип і винахід, що заявляється, мають наступні спільні ознаки:

- просочування тканин;
- вимочування;
- віджимання;
- термообробка.

Недоліком описаного способу є той факт, що при термообробці текстильних матеріалів незалежно від волокнистого складу, при температурі 200°C і вище, погіршуються фізико-механічні властивості текстильних матеріалів, що може призвести до часткової втрати міцності при розриванні, деструкції мікроструктури волокон. Також поява жовтого або жовто-коричневого забарвлення на поверхні текстильного матеріалу впливає на естетичні властивості тканин, зокрема змінюються кольорові характеристики. Окрім того, застосування такої високої температури є енергозатратною.

В основу винаходу поставлено задачу створити екологічно безпечний спосіб обробки текстильних матеріалів з високими антимікробними властивостями у простий та швидкий спосіб, який не тільки дозволить зберегти якісні характеристики тканини, але й суттєво підвищити їх, зокрема, зносостійкість.

Поставлена задача вирішена способом отримання целюлозовмісних текстильних матеріалів з антимікробними властивостями, суть якого полягає в обробці тканин шляхом їх просочення приготуванням спиртово-водним розчином (60 %/40 %) етилового біоциду - етилтіосульфанілату (ЕТС) з мінімально дієвою концентрацією 0,1-0,5 % протягом 2-3 хв. до повного вологого приросту з подальшим віджиманням на плюсовці та термообробкою за температури 70-75 °С протягом 5-7 хв до залишкової вологості 6-8 %.

Біоцидний препарат етилтіосульфанілат (ЕТС) - синтезований на кафедрі технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету "Львівська політехніка". Це білий кристалічний порошок, запатентований як біоцид для захисту нафтопродуктів, матеріалів та обладнання [Патент України № 77586 Застосування s-етил-4-амінобензентіосульфонату як біоциду для захисту нафтопродуктів, матеріалів та обладнання. 15.12.2006. Бюл. № 12], також існує лікарська форма. Як біоцид для захисту текстильних матеріалів застосований та апробований заявником вперше. ЕТС є малотоксичною сполукою ($LD_{50}=2000$ мг/кг) та проявляє широкий спектр антимікробної дії, зокрема високу протигрибкову активність щодо патогенних грибів різних родів і помірну антибактеріальну дію до грампозитивних та грамнегативних бактерій.

Приклади здійснення способу.

Приклад 1

Целюлозовмісні тканини загальною кількістю 4 зразки із різною кількістю сумішей волокна просочували приготуванням спиртово-водним розчином (60 %/40 %) етилтіосульфанілату (ЕТС) з мінімально дієвою концентрацією 0,5 % протягом 2 хв. Потім зразки віджимались на плюсовці і висушувались за температури 75 °С протягом 7 хв, до залишкової вологості 8 %. Результати якісних змін показників за умовами прикладу 1 наведені в табл. 1

Приклад 2-4 - здійснювали аналогічно прикладу 1, але за різними умовами, температурним режимом та концентрацією, зокрема:

Приклад 2: концентрація розчину - 0,1 %; температура та час термообробки - 55 °С протягом 6 хв.

Приклад 3: концентрація розчину - 0,1 %; температура та час термообробки - 65 °С протягом 7 хв.

Приклад 4: концентрація розчину - 0,5 %; температура та час термообробки - 85 °С протягом 7 хв.

Результати якісних змін показників за умовами прикладу 2-4 наведені в табл. 2-4

Найкращий результат було досягнуто при обробці текстильних матеріалів за прикладом 1, де тканини не тільки зберігають рівень якості за фізико-механічними та гігієнічними показниками, але й спостерігається поліпшення комплексних показників.

Антимікробні властивості оброблених тканин підтверджувались під час випробувань з бактеріями та агресивними грибами в усіх концентраціях, починаючи з мінімально-дієвої 0,05 %, але при 0,1-0,5 % можна подовжити тривалість дії. У таблиці 5 наведені результати дії оброблення текстильних матеріалів ЕТС в концентрації 0,5 %, при якій досягається не тільки тривалий захист тканин від мікроорганізмів, але й суттєво підвищуються показники зносостійкості.

Результати випробування на грибостійкість та стійкість до бактерій оброблених тканин представлені в таблиці 5. Чашки з дослідними і контрольними зразками інкубували в термостаті 24-48 год. за температури 37 °С для пророщення бактерій та 48-72 год. за температури 28-30 °С - для грибів. Випробування тривали 28 діб, протягом яких подальший розвиток бактерій та грибів не спостерігалось. Тривалість дії обробки також підтверджується даними, отриманими після 3-го прання (табл. 6).

Порівняльний аналіз з прототипом дозволяє зробити висновок, що заявлений спосіб обробки текстильних матеріалів біоцидом ЕТС є екологічним, має високу грибостійкість та дозволяє суттєво підвищити гігієнічні та фізико-механічні показники.

Оброблення тканин препаратом ЕТС також дозволяє зберегти розривні характеристики та стійкість забарвлення тканин до тривалої дії сонячного опромінення (300 годин) (таблиця 7, Фіг. 1 - Залежність світлостійкості забарвлень від тривалості сонячного опромінення текстильного матеріалу зі 100 % бавовни; Фіг. 2 - Залежність світлостійкості забарвлень від тривалості сонячного опромінення текстильного матеріалу з волокнистим складом 50 % бавовни, 50 %

поліефіру; Фіг. 3 - Залежність світлостійкості забарвлень від тривалості сонячного опромінення текстильного матеріалу з волокнистим складом 20 % бавовни, 80 % поліефіру).

- Таким чином, розроблений спосіб дозволяє вирішити проблему відсутності на ринку текстильних матеріалів з антимікробним обробленням та впровадити новий асортиментний різновид - спецодяг з високими антимікробними властивостями та зносостійкістю, в тому числі й для докерів, які працюють в умовах, сприятливих для появи і росту патогенних мікроорганізмів.

Таблиця 1

Результати фізико-механічних та гігієнічних показників за прикладом 1

Номер зразка	Волокнистий склад, %	Вид оброблення	Розривне навантаження, кгс		Число циклів стирання	Гігроскопічність, %	Водоопірність, Па
			Основа	Уток			
1	100 % бавовна	Контроль	75,4	42,9	6014	8,5	2590
		ЕТС	76,7	43,2	6021	8,5	2660
2	50 % бав., 50 % поліефіру	Контроль	90,6	50,1	11890	7,0	2800
		ЕТС	90,8	49,9	11890	7,2	2850
3	35 % бав., 65 % поліефіру	Контроль	91,5	48,5	8416	6,8	2500
		ЕТС	91,8	48,5	8421	6,8	2540
4	20 % бав., 80 % поліефіру	Контроль	63,0	33,6	4017	6Д	2900
		ЕТС	63,0	33,7	4022	6,2	2900

Таблиця 2

Результати фізико-механічних та гігієнічних показників за прикладом 2

Номер зразка	Волокнистий склад, %	Вид оброблення	Розривне навантаження, кгс		Число циклів стирання	Гігроскопічність, %	Водоопірність, Па
			Основа	Уток			
1	100 % бавовна	Контроль	75,4	42,9	6014	8,5	2590
		ЕТС	75,1	42,8	6015	8,5	2605
2	50 % бав., 50 % поліефіру	Контроль	90,6	50,1	11890	7,0	2800
		ЕТС	90,5	49,8	11890	7,0	2800
3	35 % бав., 65 % поліефіру	Контроль	91,5	48,5	8416	6,8	2500
		ЕТС	91,5	48,5	8417	6,8	2490
4	20 % бав., 80 % поліефіру	Контроль	63,0	33,6	4017	6,1	2900
		ЕТС	63,0	33,5	4018	6,1	2910

Таблиця 3

Результати фізики-механічних та гігієнічних показників за прикладом 3

Номер зразка	Волокнистий склад, %	Вид оброблення	Розривне навантаження, кгс		Число циклів стирання	Гігроскопічність, %	Водоопірність, Па
			Основа	Уток			
1	100 % бавовна	Контроль	75,4	42,9	6014	8,5	2590
		ЕТС	75,9	43,0	6017	8,6	2620
2	50 % бав., 50 % поліефіру	Контроль	90,6	50,1	11890	7,0	2800
		ЕТС	90,6	49,9	11890	7,0	2820
3	35 % бав., 65 % поліефіру	Контроль	91,5	48,5	8416	6,8	2500
		ЕТС	91,6	48,5	8418	6,8	2518
4	20 % бав., 80 % поліефіру	Контроль	63,0	33,6	4017	6,1	2900
		ЕТС	63,0	33,9	4020	6,0	2900

Таблиця 4

Результати фізико-механічних та гігієнічних показників за прикладом 4

Номер зразка	Волокнистий склад, %	Вид оброблення	Розривне навантаження, кгс		Число циклів стирання	Гіроскопічність, %	Водоопірність, Па
			Основа	Уток			
1	100 % бавовна	Контроль	75,4	42,9	6014	8,5	2590
		ЕТС	75,0	43,0	6000	8,0	2600
2	50 % бав., 50 % поліефіру	Контроль	90,6	50,1	11890	7,0	2800
		ЕТС	90,1	49,8	11800	6,9	2815
3	35 % бав., 65 % поліефіру	Контроль	91,5	48,5	8416	6,8	2500
		ЕТС	91,0	48,1	8410	6,7	2515
4	20 % бав., 80 % поліефіру	Контроль	63,0	33,6	4017	6,1	2900
		ЕТС	62,2	33,1	4010	6,0	2880

Таблиця 5

Антимікробна активність целюлозовмісних тканин, оброблених препаратом ЕТС

Номер зразка	Волокнистий склад, %	Вид оброблення	Зони затримки		росту мікроорганізмів*, мм		
			A. niger	C. tenuis	M. luteum	E. coli	S. aureus
1	100 % бавовна	Контроль	0	0	0	0	0
		ЕТС	40,0	69,0	49	4,0	34,7
2	50 % бав., 50 % поліефіру	Контроль	0	0	0	0	0
		ЕТС	27,0	65,0	39,0	0	32,6
3	35 % бав., 65 % поліефіру	Контроль	0	0	0	0	0
		ЕТС	29,0	67,5	39,0	0	27,0
4	20 % бав., 80 % поліефіру	Контроль	0	0	0	0	0
		ЕТС	0	0	40,7	0	28,7

*включає розміри тканинного зразка (20 мм)

Таблиця 6

Порівняння антимікробної активності целюлозовмісних тканин, оброблених ЕТС після 3-и разового автоматичного прання

Номер зразка	Волокнистий склад, %	Вид оброблення	Зони затримки росту мікроорганізмів*, мм									
			Aspergillus niger		Canida tenuis		Mycobacterium luteum		Escherichia coli		Staphylococcus aureus	
			1 пр	3 пр	1 пр.	3 пр	1 пр	3 пр	1 пр	3 пр	1 пр	3 пр
1	100 % бавовна	Контроль	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ЕТС	40,0	39,0	69,0	68,4	49,0	48,3	4,0	3,7	34,7	34,2
2	50 % бав., 50 % поліефіру	Контроль	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ЕТС	27,0	27,0	65,0	65,0	39,0	39,0	0	0	32,6	32,4
3	35 % бав., 65 % поліефіру	Контроль	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ЕТС	29,0	29,0	67,5	67,0	39,0	39,0	0	0	27,0	26,4
4	20 % бав., 80 % поліефіру	Контроль	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ЕТС	0	0	0	0	40,7	40,4	0	0	28,7	27,9

* включає розміри тканинного зразка (20 мм)

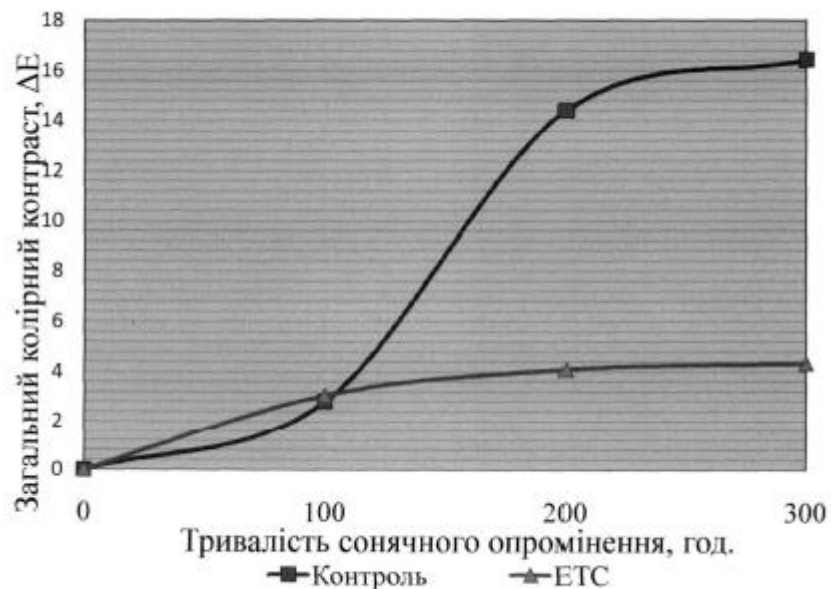
Таблиця 7

Зміна розривального навантаження тканин після інсоляції (за основою)

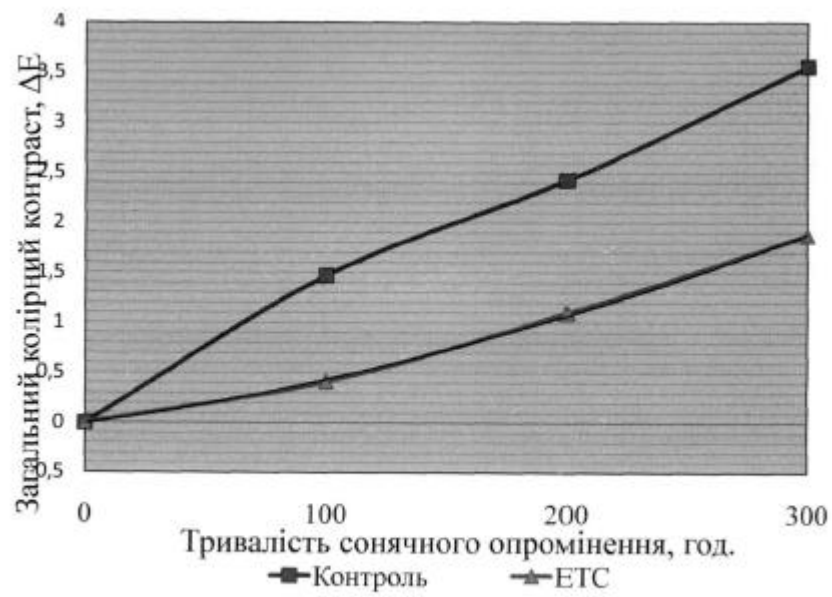
Номер зразка	Волокнистий склад, %	Вид оброблення	Зниження розривального навантаження після сонячного опромінення, %		
			100 год.	200 год.	300 год.
1	100 % бавовна	Контроль	7,4	15,8	26,0
		ЕТС	3,5	7,43	13,0
2	50 % бав., 50 % поліефіру	Контроль	9,2	14,7	22,0
		ЕТС	0,8	3,4	12,5
3	35 % бав., 65 % поліефіру	Контроль	4,9	6,6	17,3
		ЕТС	4,1	6,8	10,7
4	20 % бав., 80 % поліефіру	Контроль	2,2	6,7	19,2
		ЕТС	2,2	6,7	13,8

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

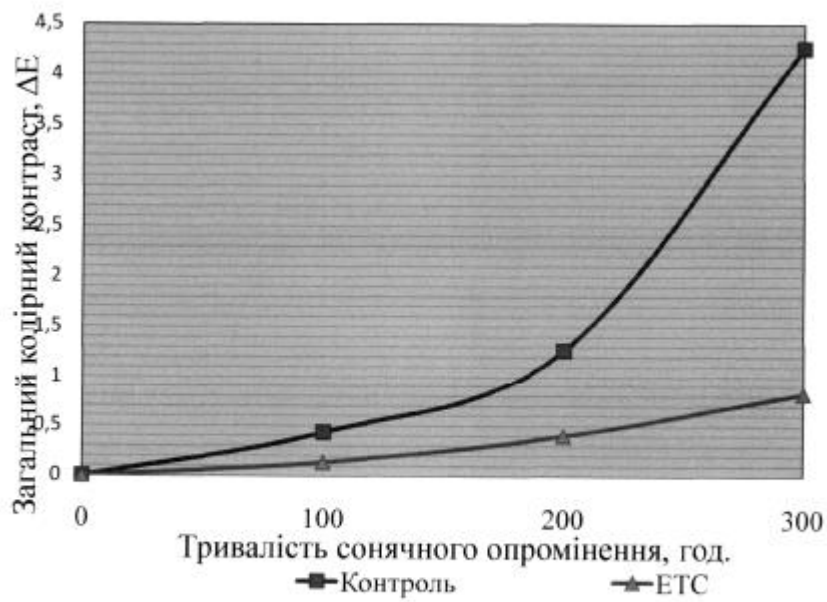
- 5 1. Спосіб отримання текстильних матеріалів з антимікробними властивостями, що передбачає їх обробку біоцидним препаратом з наступним віджиманням і термообробкою, який **відрізняється** тим, що текстильний матеріал обробляють 0,1-0,5 %-им спиртово-водним розчином етилтіосульфанілату до повного просочення, а термообробку здійснюють при 70-75 °С до залишкової вологості 6-8 %.
- 10 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що обробку текстильних матеріалів здійснюють при кімнатній температурі.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що спиртово-водний розчин готують, при їх співвідношенні, мас. %: етилового спирту (50-60) і води (40-50).



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601