



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 400 576** (13) **C1**

(51) МПК  
*D01F 6/92* (2006.01)  
*D06M 11/00* (2006.01)  
*D01D 5/247* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009123944/12, 23.06.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.06.2009

(30) Конвенционный приоритет:  
19.12.2008 BY a20081648

(45) Опубликовано: 27.09.2010 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: BY 0000011260 C1, 30.10.2008. RU 2006122927 A, 10.01.2008. KR 860000289 B1, 26.03.1986. KR 100454495 B1, 18.10.2004. BY 0000010803 C1, 30.06.2008.

Адрес для переписки:  
246050, Беларусь, г.Гомель, ул. Кирова, 32а,  
ИММС НАН Беларуси

(72) Автор(ы):

Пинчук Леонид Семенович (BY),  
Новиков Владимир Прокофьевич (BY),  
Винидиктова Наталья Сергеевна (BY),  
Гольдаде Виктор Антонович (BY),  
Гриценкова Валентина Александровна (RU),  
Кудрявцева Тамара Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное научное учреждение  
"Институт механики металлополимерных  
систем имени В.А. Белого Национальной  
академии наук Беларуси" (BY)

## (54) СПОСОБ ПРИДАНИЯ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ ВОЛОКНАМ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

(57) Реферат:

Способ состоит из операций вытяжки волокон в контакте с поверхностно-активным коллоидным раствором серебра, термической стабилизации и сушки. Причем дисперсионной жидкостью коллоидного раствора служит водный раствор глицерина, содержащий цитилпиридиния хлорид и борат ионы, а биметаллические коллоидные частицы представляют собой частицы серебра, на

которых осаждена медь. Коллоидный раствор имеет следующий состав, мас. %: коллоидное серебро 0,1÷2,1, коллоидная медь 0,1÷3,0, цитилпиридиния хлорид 0,01÷0,03, борат ионы 0,1÷0,2, глицерин 20÷60, вода - остальное. Введение такого раствора в структуру микрополостей, образующихся в волокнах по механизму крейзинга, придает им повышенную антимикробную активность. 3 табл.

RU 2 4 0 0 5 7 6 C 1

RU 2 4 0 0 5 7 6 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*D01F 6/92* (2006.01)*D06M 11/00* (2006.01)*D01D 5/247* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2009123944/12, 23.06.2009**(24) Effective date for property rights:  
**23.06.2009**(30) Priority:  
**19.12.2008 BY a20081648**(45) Date of publication: **27.09.2010 Bull. 27**Mail address:  
**246050, Belarus', g. Gomel', ul. Kirova, 32a, IMMS  
NAN Belarusi**

(72) Inventor(s):

**Pinchuk Leonid Semenovich (BY),  
Novikov Vladimir Prokof'evich (BY),  
Vinidiktova Natal'ja Sergeevna (BY),  
Gol'dade Viktor Antonovich (BY),  
Grishchenkova Valentina Aleksandrovna (RU),  
Kudrjajtseva Tamara Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe nauchnoe uchrezhdenie "Institut  
mekhaniki metallopolimernykh sistem imeni V.A.  
Belogo Natsional'noj akademii nauk Belarusi"  
(BY)**

**(54) METHOD OF ENDOWING POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBRE WITH ANTIMICROBIAL ACTIVITY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves operations for drawing fibre in contact with a surface-active colloidal solution of silver, thermal stabilisation and drying. Aqueous glycerin solution serves as the dispersion liquid of the colloidal solution, where said glycerin solution contains cetylpyridinium chloride or borate ions, and bimetallic colloidal particles are silver particles on which copper is

deposited. The colloidal solution has the following composition, wt %: colloidal silver 0.1-2.1, colloidal copper 0.1-3.0, cetylpyridinium chloride 0.01-0.03, borate ions 0.1-0.2, glycerin 20-60, water - the rest.

EFFECT: introduction of such a solution into the structure of microcavities formed in fibres using a Kreysing mechanism endows the fibres with antimicrobial activity.

3 tbl, 1 ex

Изобретение соответствует области производства синтетических волокон, снабженных системой микропор, в которые введено антимикробное вещество.

Растущий интерес к антимикробным химическим волокнам для текстильной промышленности инициировал несколько технологических направлений их создания.

5 Одним из них является введение в полимерную основу волокон ионов серебра с возможностью их высвобождения в условиях повышенной влажности. Текстильные изделия из волокон, модифицированных ионами серебра, проявляют бактериостатический эффект, не нарушающий бактериального баланса кожи, но купирующий размножение болезнетворных бактерий. Серебросодержащие волокна малотоксичны, не раздражают кожу, в смесовых тканях предотвращают микробиальную порчу натуральных волокон - шерсти, хлопка, шелка. Основным требованием к текстильным изделиям, изготовленным с вложением антимикробных волокон, является сохранение микробицидности на протяжении возможно большего периода эксплуатации, в том числе, после многократных стирок.

15 Совокупность методов получения синтетических волокон и волокнистых материалов, модифицированных ионами серебра, можно разделить на следующие группы.

20 А. Наполнение полимерных связующих металлосодержащими частицами. Известен способ получения волокон с бактерицидной активностью [Патент JP 2905629 Волокно с дезодорирующей и бактерицидной активностью / Kawamoto Masao МПК D01F 1/10. Оpubл. 1999] из термопластов, наполненных частицами фосфатов серебра и стабилизаторов. Способ [Патент JP 2945264. Волокно с антимикробными свойствами и способ его производства / Koizumi Tadayoshi. МПК D01F 1/10. Оpubл. 1999] предусматривает наполнение волокнообразующего полиэфира частицами цеолита, несущими ионы серебра. Антибактериальная полимерная композиция [Патент JP 3266174. Антибактериальная полимерная композиция / Aikawa Kazuyoshi, Maejima Rie. МПК C08L 101/00. Оpubл. 2002] получена смешиванием смолы и частиц химических соединений серебра. Бактерицидные волокна изготавливают из ацетата целлюлозы, наполненного фосфатами  $Ag_{0,005}Li_{0,995}Zr_2(PO_4)_3$ ,  $Ag_{0,01}(NH_4)_{0,99}Zr_2(PO_4)_3$  или  $Ag_{0,05}Na_{0,95}Zr_2(PO_4)_3$  [Патент JP 3247293 Бактерицидное волокно на основе ацетата целлюлозы и текстильные материалы с их использованием / Yamada Koichi и др. МПК D01F 2/28. Оpubл. 2002]. Известен способ получения противогрибковой полимерной композиции на основе винилароматических соединений, которую модифицируют препаратами серебра в процессе смешивания и совместной переработки [Патент JP 3271362. Противогрибковая полимерная композиция / Motai Masaaki, Hamazaki Chie, Ischikana Munehiko и др. МПК C08L 51/04. Оpubл. 2002].

Общим недостатком этих методов является нерациональный расход дорогостоящих соединений серебра, которые равномерно распределены в объеме волокон, в то время как антимикробный эффект обеспечивает лишь малая часть добавок, локализованных в поверхностном слое волокон.

45 Б. Получение серебросодержащих волокон по растворной технологии. Для придания антимикробной активности акриловые волокна, подвергнутые желированию, обрабатывают водным раствором соли серебра, а затем сушат и проводят термический отпуск [Патент JP 2841092. Способ изготовления бактерицидного акрилового волокна / Yamamori Hisayoshi и др. МПК D01F 6/54. Оpubл. 1998]. Волокна с длительно сохраняющейся бактерицидностью получают путем обработки карбоксилированного гранулята акрилового сополимера катионами серебра, растворения полученного продукта в соответствующем растворителе и

прядением раствора через фильеру [Патент JP 2849754. Способ получения бактерицидного акрилового волокна / Hiraoka Saburo и др. МПК D01F 6/18. Оpubл. 1999]. Аналогичный способ изготовления бактерицидного целлюлозного волокна [Патент JP 3051709. Способ изготовления бактерицидного целлюлозного волокна / Nakamura Kenji и др. МПК D01F 1/10. Оpubл. 2000] состоит в формировании волокон из раствора целлюлозы в трет-амино-N-оксиде, наполненного содержащими серебро цеолитами или фосфатами.

Эта группа методов имеет узкое применение и отличается значительной трудоемкостью.

В. Обработка текстильных материалов растворами, содержащими ионы серебра. Согласно патенту [Патент JP 3273269. Способ бактерицидной и фунгицидной обработки волокнистого материала / Eguchi Haruichiro, Washimi Takao. МПК D06M 11/83. Оpubл. 2002] волокнистый материал погружают в водный раствор хлорида олова и соляной кислоты, промывают водой, а затем обрабатывают водным раствором нитрата серебра. Способ получения серебросодержащих целлюлозных материалов (х/б ткань и пряжа, льняное волокно и полотна) состоит в пропитке исходного материала водным раствором  $\text{AgNO}_3$  при 85-150°C в течение 1-4 ч [Патент РФ 2256675. Способ получения серебросодержащих целлюлозных материалов / Котельникова Н.Е. Лашкевич О.В., Панарин Е.Ф. МПК C08L 1/02, C08K 3/28, C08B 1/00. Оpubл. 2005].

Недостатки этих методов 1) ограниченность применения, 2) большой расход дорогостоящих препаратов серебра, 3) значительное ослабление микробицидной активности материалов после стирок.

В течение последних десятилетий ведущее положение на мировом рынке синтетических волокон занимают полиэфирные, в частности полиэтилентерефталатные (ПЭТФ), волокна. Их вложение в пряжу на основе натуральных волокон придает изготовленным из нее текстильным изделиям несминаемость, износостойкость, формоустойчивость. Этот вид волокон получают экструзией волоконных заготовок с последующими ориентационной вытяжкой, тепловой стабилизацией и другими стандартными операциями обработки волокон. Известны антимикробные ПЭТФ волокна, изготавливаемые экструзией из смеси гранул обычного ПЭТФ и гранулята со специальными свойствами (masterbatch), полученного из ПЭТФ и дисперсного серебра [Проспект фирмы «Korea Consuming Science Research Center» - Сеул, 2005].

Их недостатком является присущий методам группы «А» нерациональный расход серебра, большая часть которого оказывается «замурованной» в объеме волокон и не работает как антимикробный агент.

Прототипом изобретения служит способ изготовления антимикробных волокон из ПЭТФ [Патент BY 11260. Способ изготовления антимикробных волокон из полиэтилентерефталата / Пинчук Л.С., Гольдаде В.А., Винидиктова Н.С., Борисевич И.В., Игнатовская Л.В., Новиков В.П., Храмцов С.Н. МПК D01F 6/92, D01M 11/00 Оpubл. 2008]. Наряду с традиционными операциями обработки экструдированного волокна (замасливание, вытяжка, термическая стабилизация и др.) он содержит оригинальную операцию нанесения на пучок подвергаемых вытяжке волокон модифицирующей поверхностно-активной жидкости. Последняя представляет собой стабилизированный поверхностно-активным веществом (ПАВ) и поливиниловым спиртом (ЛВС) коллоидный раствор серебра в этиленгликоле. Концентрация частиц серебра в растворе 1,5÷3,0 мас.%, средний размер частиц составляет 10÷15 нм.

Недостатки прототипа:

- применение модификатора на основе драгоценного металла - серебра - заметно увеличивает стоимость обработанных им волокон,
- модифицирующая жидкость не содержит иных, кроме серебра, антисептических компонентов;
- в состав модифицирующей жидкости входят дорогостоящие компоненты - полимеры (поливиниловый спирт) и органические растворители (полиэтиленгликоль).

Задачи, поставленные при создании изобретения:

- 1) снизить стоимость коллоидного раствора за счет уменьшения концентрации в нем серебра;
- 2) дополнительно ввести в раствор частицы другого, более дешевого, чем серебро, металла;
- 3) обогатить дисперсионную жидкость антисептическими компонентами.

Поставленные задачи решаются тем, что известный способ изготовления антимикробных волокон из ПЭТФ, включающий операцию их вытяжки в коллоидном растворе серебра, осуществляют с применением модифицирующей жидкости нового состава. Она представляет собой коллоидный раствор биметаллических частиц: на поверхности коллоидных частиц серебра осаждены наноразмерные частицы меди. Жидкостью-носителем частиц служит водный раствор глицерина, дополнительно содержащий антисептические компоненты - хлоридный стабилизатор коллоидных частиц и гидроборатные продукты реакций восстановления металлов из солей. Состав коллоидного раствора биметаллических частиц, мас. %:

коллоидное серебро	0,1÷2,1
коллоидная медь	0,1÷3,0
цитилпиридиний хлорид	0,01÷0,03
борат ион	0,1÷0,2
глицерин	20÷60
вода	остальное

Сущность изобретения состоит в том, что биметаллические частицы демонстрируют комплексное антисептическое действие серебро - против грибов, бактерий и вирусов, медь - против грибов, особенно плесневых. Это позволяет снизить (по сравнению с прототипом) концентрацию серебра в растворе. Кроме того, жидкость-носитель частиц дополнительно содержит новые антисептические компоненты: борную кислоту, являющуюся побочным продуктом реакций восстановления металлов из их солей, и цитилпиридиний, основное назначение которого - стабилизация коллоидных частиц. Высоковязкий глицерин в составе жидкости-носителя обеспечивает устойчивость коллоидной системы, хорошо смачивает ПЭТФ и входит в группу многоатомных спиртов, инициирующих крейзинг полимеров.

Примеры осуществления способа.

ПЭТФ волокна марки А (ТУ 6-13-0204077-92-88) в процессе вытяжки со степенью  $\epsilon=3,5$  на стенде, моделирующем процесс переработки ПЭТФ волокон, окунали в раствор приведенного выше состава. В контакт с раствором приводили участок образования шейки на растягиваемом волокне.

Модифицирующий раствор был изготовлен в ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению». Азотнокислое серебро и азотнокислую медь, растворенные в смеси вода+глицерин (концентрация  $\text{AgNO}_3$  0,1÷2,1 мас.%,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,1÷3,0 мас.%), восстанавливают эквимольным количеством

гидробората натрия в водно-глицериновом растворе. В смесь добавляют цитилпиридиния хлорид (0,1÷0,2%) для стабилизации коллоидных частиц. Побочным продуктом реакций восстановления металлов является борная кислота.

5 Согласно способу-прототипу растягиваемые волокна окунали в коллоидный раствор серебра в этиленгликоле, стабилизированный ПАВ и ПВС. Концентрация частиц серебра со средним размером 10÷15 нм оставляла 1,5÷3,0 мас.%.  
10

Микробиологическое тестирование волокно проводили в соответствии с ГОСТ 9/048-88, 9.802-84 и методическими указаниями Минздрава РБ №28-6/32.

10 Использовали штаммы бактерий *Staphylococcus aureas* (St), *Pseudomonas aeruginosa* (Ps) и грибов *Aspergillus niger* (As), *Penicillium funiculosum* (Pn). Регистрировали ширину Н зоны задержки роста микроорганизмов вокруг образца (отрезок пучка волокон длиной 10 мм), помещенного на агар-агаровую питательную среду.

15 Устойчивость антимикробной активности волокон в процессе тепловлажностной обработки (стирки) определяли, регистрируя Н после каждого цикла обработки. Цикл состоит из следующих операций. Образцы помещали в моющий раствор (5 г стирального порошка на 1 л воды) при T=50÷55°C, приводили их в движение с помощью магнитной мешалки, обрабатывая в течение 7 мин, ополаскивали (1 мин) в проточной воде, сушили при комнатной температуре.  
20

В Табл.1 приведены составы растворов, которыми обрабатывали волокна, и расшифровка аббревиатур компонентов; в Табл.2 - соответствующие этим составам исходные значения Н; в Табл.3 - результаты сравнительной оценки устойчивости антимикробной активности образцов при стирках волокон, обработанных лучшим из новых составов, и составом по способу-прототипу.  
25

Анализ данных таблиц приводит к следующим заключениям.

1. Оптимальная концентрация КС в модифицирующем растворе соответствует 0,1÷2,1 мас.% (составы 2, 3), поскольку меньшая концентрация КС (1) обуславливает значительное уменьшение Н, а большая (4) не приводит к усилению антимикробной активности волокон.  
30

2. По той же причине оптимальные концентрации КМ 0,01÷3,0 мас.% (10, 11). Изъятие из раствора ЦХ (9), стабилизирующего коллоидные частицы, практически лишает его антимикробной активности.  
35

3. Концентрация БИ, являющихся побочным продуктом реакций восстановления КС и КМ из солей, зависит от количества реагентов и изменяется в пределах от 0,1 (min количество солей, состав 13) до 0,2 мас.% (max количество солей, состав 14).

4. Оптимальная концентрация Гл 20-60 мас.%, т.к. большая (65%) и меньшая (15%) концентрации заметно снижают Н, по-видимому, из-за недостаточной коллоидной стабильности и малой подвижности коллоидного раствора.  
40

5. Превосходство нового способа над способом-прототипом очевидно при анализе данных Табл.3 волокна, обработанные лучшим из разработанных составов (19), подавляют рост тест-культур после 50 стирок, по способу-прототипу (20) - утрачивают антимикробную активность после 25-30 стирок.  
45

Концентрация серебра в модифицирующем растворе, соответствующем новому способу, меньше, чем в способе-прототипе. Кроме того, в новом растворе отсутствуют присущие раствору-прототипу полимерные добавки и органические растворители Это позволило на ~15% снизить себестоимость нового модифицирующего раствора, не снижая его эффективности.  
50

Новая модифицирующая жидкость содержит коллоидные частицы меди, являющиеся бактерицидным агентом. Антисептическое действие нового раствора

усиливается благодаря обогащению жидкости-носителя борной кислотой, образующейся при восстановлении из солей серебра и меди, а также присутствию цитилпиридиния, выполняющего две функции - стабилизатора коллоидных частиц и антисептика.

5 Таким образом, задачи, поставленные при создании изобретения, решены.

Способ придания антимикробной активности ПЭТФ волокнам найдет применение в производстве химических волокон, предназначенных для получения многофункциональных текстильных нитей, тканей и изделий.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Таблица 1

Компоненты раствора	№№ составов и содержание в них компонентов, % мас.																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
КС	0,05	0,1	2,1	2,5	1,0		1,0		1,0		0,1		2,1	1,0		1,0		1,0		
КМ	1,5		0,05		0,1	3,0	3,5	0,02		0,02		0,1		3,0	1,5		1,5		1,5	
ЦХ	0,02		0,02		0,02		0,02		0	0,01	0,03	0,04	0,02		0,02		0,02		0,02	
БИ	0,15		0,2		0,15		0,2		0,15		0,1		0,2		0,15		0,15		0,15	
Гл	40		40		40		40		40		40		15		20		60		40	
Вода	остальное																			

КС – коллоидное серебро,

КМ – коллоидная медь,

ЦХ – цитилиридиний хлорид,

БИ – борат ион,

Гл – глицерин.

№№ составов	Н (мм) в зависимости от вида микроорганизмов			
	St	Ps	As	Pn

Таблица 2

1	2,1	2,3	2,1	2,1
2	4,0	4,1	3,9	3,3
3	4,5	4,1	4,0	3,5
4	4,5	4,1	4,0	3,5
5	3,3	3,2	3,0	2,9
6	4,0	4,0	3,8	3,3
7	4,5	4,1	4,0	3,5
8	4,4	4,1	3,9	3,5
9	1,7	1,5	1,4	1,3
10	44	4,1	4,0	3,5
11	4,5	4,1	3,9	3,5
12	4,5	4,1	4,0	3,5
13	1,8	1,5	1,3	1,2
14	4,5	4,1	4,0	3,5
15	3,5	3,4	3,3	2,9
16	4,5	4,1	4,0	3,4
17	4,5	4,1	4,0	3,4
18	3,7	3,5	3,2	2,8
19	4,5	4,1	4,0	3,5

20

Таблица 3								
Вид микроорганизмов	Н (мм) для составов 19 и 20 (прототип) в зависимости от числа стирок							
	исходные значения		после 10 стирок		после 20 стирок		после 50 стирок	
	19	20	19	20	19	20	19	20
St	4,5	3,9	4,0	2,5	2,5	1,3	1,7	0
Ps	4,1	3,8	3,7	2,4	2,4	1,2	1,3	
As	4,0	3,6	3,3	2,1	2,3	0,9	2,0	
Pn	3,5	3,3	3,1	1,9	2,0	0,5	1,8	

25

30 **Формула изобретения**

Способ придания антимикробной активности волокнам из полиэтилентерефталата, состоящий из операций вытяжки волокон в контакте с поверхностно-активным коллоидным раствором серебра, термической стабилизации и сушки, отличающийся тем, что дисперсионной жидкостью коллоидного раствора служит водный раствор глицерина, содержащий цитилпиридиния хлорид и борат ионы, а биметаллические коллоидные частицы представляют собой частицы серебра, на которых осаждена медь, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

35

коллоидное серебро	0,1÷2,1
коллоидная медь	0,1÷3,0
цитилпиридиний хлорид	0,01÷0,03
борат ион	0,1÷0,2
глицерин	20÷60
вода	остальное

40

45