

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации

WO 2018/038627 A 1

(43) Дата международной публикации
01 марта 2018 (01.03.2018)

W I P O I P C T

(51) Международная патентная классификация :
A 61K 9/70 (2006.01) A 61P 31/04 (2006.01)
A 61K 33/08 (2006.01) B82Y 5/00 (2011.01)
A 61K33 /24 (2006.01)

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Номер международной заявки : PCT/RU2016/000567

Опубликована :

— с отчетом о международном поиске (статья 21.3)

(22) Дата международной подачи :

24 августа 2016 (24.08.2016)

(25) Язык подачи : Русский

(26) Язык публикации : Русский

(72) Изобретатели ; и

(71) Заявители : КАМЛЕР, Анна Владимировна
(KAMLER, Anna Vladimirovna) [RU/RU]; Универси-
тетский проспект, 23, корп. 1, кв. 16, Москва, 119330,
Moscow (RU). БАРИНОВ, Андрей Константинович
(BARINOV, Andrei Konstantinovich) [RU/RU]; ул. Ра-
менки, 11, корп. 2, кв. 542, Москва, 119607, Moscow
(RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида региональной охраны) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: THREE-DIMENSIONAL ANTIBACTERIAL MATERIAL, METHOD FOR PREPARATION THEREOF (VARIANTS),
AND UNIT FOR IMPLEMENTING THE METHOD

(54) Название изобретения : ТРЕХМЕРНЫЙ ~ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЙ ~ МАТЕРИАЛ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ
(ВАРИАНТЫ), УСТАНОВКА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ СПОСОБА

(57) Abstract: The invention relates to a new antibacterial material and a method of preparing same, which is presented in variants, as well as for a unit for implementing the above-named method. A three-dimensional antibacterial material is a microfiber matrix with chemically or physically fastened nanodimensional compositions on the fibers thereof, said nanodimensional compositions being nanoparticles of titanium oxide (TiO₂) or compositions containing nanoparticles of titanium oxide and nanoparticles of oxides of other metals or compounds thereof. The invention is aimed at developing processes for applying durable nanocoatings having antibacterial properties to textiles, which can be used for prophylaxis of nosocomial infections.

(57) Реферат : Изобретение относится к новому антибактериальному материалу, способу его получения, представленному в вариантах, а также к установке для реализации вышеуказанного способа. Трехмерный антибактериальный материал представляет собой микроволокнистую матрицу с химически или физически закрепленными на ее волокнах наноразмерными композициями, в которой в качестве наноразмерных композиций он содержит наночастицы оксида титана (TiO₂), либо композиции, содержащие наночастицы оксида титана и наночастицы оксидов других металлов или их соединений. Изобретение направлено на разработку процессов нанесения стойких нанопокровов с антибактериальными свойствами на текстиль, который может быть использован для профилактики внутрибольничных инфекций.



W^o 2018/038627 A1

Трёхмерный антибактериальный материал , способ его получения (варианты), установка для реализации способа .

Изобретение относится к новому антибактериальному материалу , способу его получения , представленному в вариантах , а также к установке для реализации выпенназванного способа . Изобретение направлено на разработку процессов нанесения стойких нанопокровов с антибактериальными свойствами на текстиль , который может быть использован для профилактики внутрибольничных инфекций .

Внутрибольничные инфекции - это инфекции , приобретённые в ходе прохождения лечения или работы в медицинском учреждении . Согласно международной классификации внутрибольничные инфекции делятся на 13 классов и 50 типов на основе клинических и биологических критериев . Микроорганизмы , которые обычно ассоциируют с внутрибольничными инфекциями , включают стрептококки , *Acinetobacter SPP*, Энтерококки , синегнойную палочку , коагулазо стафилококки , золотистый стафилококк , *Bacillus Cereus*, *Legionella* и *Enterobacteriaceae* а именно , *Proteus mirabilis*, клебсиеллу пневмонии , кишечную палочку , *Serratia marcescens*. Возбудители внутрибольничных инфекций могут передаваться от человека к человеку , через окружающую среду или загрязнённую воду и пищу , через кожу или загрязнённые предметы медицинского персонала или через общие предметы и поверхности , главным образом , текстиль . Чрезмерное и неправильное использование антибиотиков широкого спектра действия , особенно в медицинских учреждениях , усугубляет проблему внутрибольничных инфекций , которые не помимо вреда здоровью наносят большой экономический ущерб . Неправильное использование антибиотиков часто приводит к эволюции микроорганизмов , которые становятся с устойчивыми к лекарствам . Такие организмы включают внутрибольничные метициллин -устойчивый золотистый стафилококк , ванкомицин - устойчивые энтерококки , синегнойную палочку и *Klebsiella* пневмонии [Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, Volume 5, Issue 7, July 2015, pp. 509-514].

Современный рынок бактерицидных текстильных материалов в Европе ограничен вследствие их дороговизны . Это частично связано с тем что , при производстве коммерчески доступных в настоящее время антибактериальных текстильных материалов в качестве антибактериального агента используется , главным образом , серебро .

Известно покрытие , в котором на первичный пористый слой из неорганического или неорганически -органического материала наносится слой частиц из не менее одного наноразмерного фотокаталитического материала , при этом частицы среднего размера от 2 до 150 нм располагаются друг от друга на расстоянии от 1 до 50 нм на поверхности первичного слоя . Первичный слой покрытия может быть выполнен из SiO₂, ZrO, Al₂O₃, а так же из смешанных оксидов этих элементов или модифицированных органических соединений этих элементов . Подобное покрытие может наноситься на синтетические материалы , текстиль , керамику , дерево , металл или лак .(DE 101 58 433 B4 2006.05.18).

Так же известен (DE 10 2006 053 326 A 1 2008.05.15) способ производства покрытия для гидрофобной или олеофобной отделки поверхностей , в котором применяются дисперсионная среда , диспергированные в ней активные частицы с гидрофобными или олеофобными поверхностными группами , и связующего вещества . При этом частицы с гидро - или олеофобными поверхностными группами для активации помещаются в дисперсионную среду для размельчения , а связующее вещество добавляется до или после активации .

Подобное покрытие приводит к заметному улучшению физических свойств прозрачного слоя при хороших гидро - или олеофобных свойствах . Оно применимо для нанесения на любые поверхности , в особенности на волокна и любой текстиль , на стекло , керамику , металл , дерево и синтетические вещества .

В способе описываются различные виды измельчения частиц в дисперсионной среде (как химические , так и физические). При этом сами частицы могут быть оксидами металлов и комбинациями из них (в том числе TiO₂).

Здесь же запатентовано само покрытие для придания гидрофобных или олеофобных свойств поверхностям , которое содержит дисперсионную среду , диспергированные в ней гидрофобные или олеофобные частицы и связующее вещество .

Из уровня техники известно устройство для пропитки движущегося полотна (патент РФ № 2157868). Устройство содержит ванну для пропитываемой жидкости , два или более транспортирующих барабана , расположенных последовательно по ходу движения пропитываемого полотна в ванне , две бесконечные ленты для транспортировки полотна , размещенные на лентоведущих валах и выполненные в виде сеток , а также пластины , погруженные в ванну и установленные как над плоскостью перемещения полотна , так и под ней . Пластины ориентированы под углом к плоскости перемещения полотна и установлены с возможностью изменения упомянутого угла и глубины погружения , что позволяет подбирать оптимальный

режим увлажнения полотна за счет регулирования процессов волнообразования в слоях , прилегающих к лентам , и поверхностном слое воды .

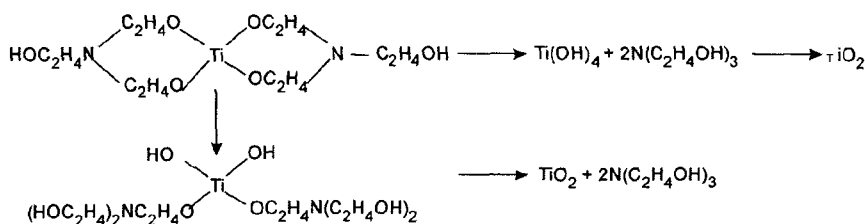
Наиболее близким к заявляемому изобретению является текстильный материал и способ его формирования , описанной в патентной заявке на изобретение КНР № 200610049069.6. Согласно данному изобретению , предложен способ получения *in situ* неорганических наноразмерных частиц оксида титана (IV) в текстильном материале : при нормальной температуре , в условиях перемешивания , хлорид титана (IV) добавляют в содержащий триэтиноламин раствор этанола с образованием пастообразного комплексного соединения . В выдержанное при температуре около 30 °С комплексное соединение для растворения добавляют деионизированную воду , при этом получается прозрачный раствор . Готовый раствор при перемешивании или ультразвуковом диспергировании смешивают с 1—5 % раствором аминспирта АМП -95 (2-амино -метил - 1-пропанол) в воде и текстильным материалом , который должен полностью пропитаться раствором , производят регулировку pH. При использовании ультразвукового или гидротермального метода в волокнах ткани текстильного материала *in situ* формируются наноразмерные частицы оксида титана (IV).

Вещество хлорида титана (IV) и триэтиноламина берется в количественном отношении 1 : 2, этанол используется в качестве растворителя , в объеме в три раза превышающем объем триэтиноламина .

Гибридную систему загружают в гидротермальный автоклав для обработки с применением гидротермального метода , при температуре реакции 145—200 °С в волокнах *in situ* создаются наноразмерные частицы оксида титана (IV) в кристаллической форме анатаза .

Из-за достаточно сильного положительного электрического заряда иона титана (IV) Ti^{4+} , при нормальной температуре происходит быстрый гидролиз с образованием гидроксида титана , из которого после обжига получают оксид титана (IV). При образовании триэтаноламином и ионами титана Ti^{4+} стабильного комплексного соединения происходит нейтрализация положительного электрического заряда Ti^{4+} , что снижает скорость гидролиза .

Гидролиз может происходить двумя способами :



Первый возможный способ гидролиза предполагает разрушение в ходе гидролиза всех четырех связей $Ti-O$ с образованием гидрооксида титана. Другой возможный способ предполагает разрушение в ходе гидролиза только части связей $Ti-O$ с образованием в последующем непосредственно TiO_2 при отделении от молекулы триэтаноламина.

Способ формирования *in situ* в текстильном материале неорганических наноразмерных частиц TiO_2 или SiO_2 повышает характеристики дисперсности и адгезию наночастиц в ткани с целью улучшения характеристик текстильных изделий с точки зрения защиты от ультрафиолетового излучения и бактерий.

Однако способ позволяет получать антибактериальный материал только с покрытием наночастицами двуокиси титана либо оксида кремния. Это ограничивает возможности использования различных композиций оксида титана и других оксидов металла (таких как MgO , ZnO , CuO , CeO_2), и как следствие, ограничивает расширение сегментов рынка.

Задачей предлагаемого изобретения является получение более эффективного антибактериального материала на основе доступных оксидов металла и их композиций и разработка технологии обработки текстиля.

Поставленная задача решается новым трехмерным антибактериальным материалом, предназначенный для производства повязок для лечения ран либо текстильных изделий с антибактериальными свойствами, представляющим собой микроволокнистую матрицу с химически или физически закрепленными на ее волокнах наноразмерными композициями, в качестве наноразмерных композиций содержащий наночастицы оксида титана (TiO_2), либо композиции, содержащие наночастицы оксида титана и наночастицы оксидов других металлов или их соединений, при этом содержание наночастиц в структуре материала подчиняется следующему неравенству:

$$1,1 \leq \frac{\sum X_i}{\sum Y_j} \leq 100$$

, где

- X_i - суммарная концентрация наночастиц оксида титана TiO_2

- Y_j - суммарная концентрация наночастиц оксидов других металлов или их соединений,

а количество наноразмерных частиц в нем составляет от 0,1 до 30% (масс). Размер наночастиц в материале составляет от 1 до 500 нм.

В качестве наночастиц оксидов других металлов или их соединений трехмерный антибактериальный материал содержит ZnO , CuO , MgO , CeO_2 .

Нижняя граница 1,1 в неравенстве

$$1,1 \leq \frac{\sum x_i}{\sum y_i} \leq 100$$

обеспечивает содержание наночастиц оксида титана TiO_2 больше, чем суммарная концентрация других металлов или их соединений. Верхняя граница в неравенстве 100 ограничивает минимальное содержание других металлов по сравнению с наночастицами оксида титана TiO_2 в интервале 1%.

С целью удешевления разрабатываемого продукта по сравнению с прототипом, а также увеличения антибактериальной активности материала нами были рассмотрены альтернативные материалы, обладающие антибактериальными свойствами. Тем не менее, в ходе анализа акцент был сделан на материалы, обладающие хорошей биологической совместимостью с кожей человека.

Также задача решается способом получения трехмерного антибактериального текстильного материала, предлагаемого в вариантах исполнения.

Кроме того задача решается устройством для реализации вышеописанного способа.

В первом варианте способа получения трехмерного антибактериального материала предварительно подготавливают титансодержащий раствор или раствор, содержащий помимо титансодержащих соединений соединения других металлов (Zn, Si, Mg, Se и др.), служащие исходными для формирования наночастиц оксидов этих металлов. Затем пропитывают текстильный материал, приготовленным раствором в присутствии ультразвуковых колебаний при частоте от 10 до 100 кГц до полного смачивания и пропитки волокон приготовленным раствором. Проводят последующее формирование золя из исходного раствора. Для этого может быть использован нагрев, предварительная сушка, обработка водяным паром, добавление вещества регулирующего /изменяющего pH либо других реагентов. Формируют гель. После промывки материала водой проводят термостатирование при температуре от 80 до 200 градусов Цельсия.

Второй вариант способа получения трехмерного антибактериального текстильного материала включает предварительную пропитку текстильного материала реагентом, имеющим pH, отличный от нейтрального, подготовка титансодержащего раствора (раствор помимо титансодержащих соединений может содержать соединения других металлов (Zn, Si, Mg, Se и др.), служащие исходными для формирования наночастиц оксидов этих металлов); пропитка текстильного материала приготовленным раствором в присутствии ультразвуковых колебаний на частоте от 10 до 100 кГц, обеспечивающих полное смачивание и полную пропитку волокон приготовленным раствором, при этом за счет отличного pH (обеспеченного предварительной пропиткой) происходит образование

нано -золя и геля на волокнах , промывка материала водой и окончательная сушка материала при температуре от 80 до 200 градусов Цельсия .

Согласно заявляемому изобретению формирование наночастиц идет непосредственно в волокнах текстильных материалов . Основным компонентом трехмерной антибактериальной структуры является оксид металла . В текстильном материале наноразмерные частицы химически связаны с волокнами текстиля . В качестве текстиля использован хлопок либо материал с содержанием хлопка , химическая связь образована между молекулами целлюлозы , входящей в состав хлопка , и наночастицами оксида титана или других металлов . Размеры наночастиц составляют от 1 нм до 1000 нм . Пространственное расположение наночастиц друг относительно друга определяется геометрией волокон текстиля , так как образуется связь с молекулами целлюлозы . Таким образом , достигается равномерность расположения наночастиц по всему материалу . Также равномерность распределения наночастиц на волокнах достигается ультразвуковым воздействием с частотой 10 - 100 кГц на стадии пропитки волокон ткани жидким титансодержащим раствором . Именно ультразвук способствует проникновению веществ в волокна и приводит к возможности образование трехмерной структуры вместо поверхностного покрытия .

Таким образом , обеспечивается создание трехмерной структуры текстильного материала , содержащей наночастицы на поверхности и внутри волокон .

Первая стадия способа получения трехмерного антибактериального текстильного материала включает подготовку исходного раствора и пропитку текстильного материала этим раствором в присутствии ультразвуковых колебаний . При этом возможно использование докавитационного режима , что является несомненным преимуществом метода по сравнению с технологией , описанной в [Materials Letters 96 (2013) 121-124], поскольку позволит снизить энергопотребление установки и воздействие на текстиль (т.е. позволит сохранить прочность материала). В результате химического связывания получаемой композиции с молекулами целлюлозы достигается химическая и механическая прочность нанесения . Далее происходит вторичная обработка текстильного материала , в частности термическая , в частности паром , в ходе которой происходит гидролиз и формирование золя . Контроль над процессом можно осуществлять , регулируя температуру пара . Далее золь переводят в гель при удалении из него части воды нагреванием или экстракцией соответствующим растворителем . Для этого может быть применен нагретый воздух . Твердые частицы геля образуют рыхлую пространственную сетку , которая содержит в своих ячейках жидкую дисперсионную среду , лишая текучести систему в целом .

После пропитки и вторичной обработки, происходит мойка текстиля в воде и последующая сушка при температуре до 200 градусов Цельсия. В ходе финальной сушки происходит окончательное затверждение геля, и процесс формирования химически пришитой к волокну пористой структуры с антибактериальными свойствами завершается.

Возможно формирование золя без использования пара, а просто за счет нагрева до пороговой температуры. Нагрев может быть осуществлен также за счет ультразвуковых колебаний, при этом до достижения пороговой температуры ультразвук используется для пропитки материала. При достижении пороговой температуры в окрестности волокон начинается формирование золя, далее геля. При этом ультразвуковые колебания в зоне формирования золя и геля препятствуют агрегации наночастиц, что способствует более равномерному распределению наночастиц. Окончательно трехмерная структура закрепляется на стадии сушки.

Во втором варианте способа также не используется пар. Добавляется еще одна стадия предварительной пропитки. Формирование золя начинается за счет создания определенного pH в окрестности волокон за счет предварительной пропитки текстиля реагентом с pH отличным от нейтрального.

Второй вариант способа получения трехмерного антибактериального текстильного материала включает пропитку текстильного материала титансодержащим реагентом, в котором предварительно проводят пропитку текстильного материала реагентом, имеющим pH, отличный от нейтрального, далее обрабатывают текстильный материал титансодержащим реагентом в присутствии ультразвуковых колебаний на частоте от 10 до 100 кГц до полного смачивания и пропитки волокон, формируют нано-золь и гель на волокнах, промывают материал, преимущественно водой, и сушат при температуре от 80 до 200 градусов Цельсия.

Заявляемый способ обладает следующими преимуществами по сравнению с прототипом:

- Способ позволяет использовать любые металлы и их композиции; композиции на основе диоксида титана, оксидов меди, цинка и марганца. Эти соединения являются альтернативой серебру, что значительно удешевляет технологию. В качестве антибактериального агента использованы оксиды металлов, обладающие низкой стоимостью по сравнению с применяемым серебром.
- Обеспечивается равномерность распределения наночастиц в материале за счет ультразвуковой пропитки.

- Достигается развитая поверхность пористой структуры полученного материала , что позволит увеличить антибактериальную активность заявляемого материала по сравнению с материалом , полученным по способу -прототипу .

- Способ позволяет обеспечить стойкость покрытия химической пришивкой наночастиц . Получается покрытие , устойчивое к истиранию .

Антибактериальное покрытие получается стойким и выдерживает как минимум 100 стирок , в ходе эксплуатации не происходит отделение покрытия на кожу или в воду при стирке .

Антибактериальная активность материала , содержащего диоксид титана или его композиции , после стирки может быть увеличена путем обработки солнечным светом перед использованием .

- Обеспечивается высокая скорость процесса за счет высокой скорости реакции .

- Докавитационный режим позволяет снизить энергопотребление и воздействие на прочность материала .

Прочность нового текстильного материала не ниже прочности материала без антибактериальных свойств .

Следует отметить , что антибактериальные свойства материала составляют не ниже $A=4$ для наиболее распространенных бактерий (антибактериальная активность в данном случае описывается показателем A , который вводится следующим образом : $A=1$ при уменьшении количества бактерий на 90%; $A=2$ при уменьшении количества бактерий на 99%; $A=3$ при уменьшении количества бактерий на 99,9% и т. д.).

Устройство для получения трехмерного антибактериального материала содержит блок подготовки реагентов , блок пропитки ,

при этом блок подготовки реагентов содержит емкость , снабженную кранами для добавления жидких компонентов , а также дозаторами для добавления порошкообразных компонентов , узел перемешивания , а также сенсоры для измерения температуры , узел термостатирования для контроля и поддержания температуры ниже температуры начала формирования наночастиц ,

блок пропитки содержит емкость для пропитки , узел подогрева реагента , датчик контроля температуры , ультразвуковые излучатели цилиндрической либо плоской формы , обеспечивающие равномерное облучение протягиваемого текстиля с обеих сторон механическими колебаниями частотой 10-100 кГц , питаемые ультразвуковыми генераторами , лентопротяжный механизм для протяжки текстильного материала , при этом блок пропитки содержит четное количество ультразвуковых излучателей , сдвинутых друг

относительно друга таким образом, чтобы максимум поперечного излучения излучателя номер p совпадал с минимумом поперечного излучения излучателя номер $p+1$, где $p=1,2,3$. Устройство дополнительно содержит блок мойки и блок сушки, блок мойки текстиля содержит механизм, образующий барботаж жидкости.

В заявляемом устройстве блок подготовки реагентов снабжен емкостью для хранения исходных жидких реагентов.

Кроме того устройство дополнительно содержит блок вторичной обработки, содержащий модуль обработки паром, либо модуль пропитки жидким реагентом либо мойки в специализированной среде, содержащий емкость и лентопротяжный механизм, либо модуль предварительной сушки при более низкой температуре.

Также устройство дополнительно содержит блок предварительной пропитки, расположенный перед блоком пропитки, при этом блок предварительной пропитки содержит емкость для пропитки и лентопротяжный механизм для протяжки текстильного материала.

Устройство представляет собой автоматизированную технологическую линию для создания в текстильном материале, содержащем 30%-100% хлопка, композиции наночастиц на базе оксида металла, содержащим систему блоков, включающую блок подготовки исходного раствора (содержащего помимо титансодержащих соединений соединения других металлов (Zn, Si, Mg и др.), служащие исходными для формирования наночастиц оксидов этих металлов), блока пропитки текстильного материала, содержащим конструкцию для протяжки текстильного материала шириной 50-500 см, ультразвуковые излучатели цилиндрической либо плоской формы, блока вторичной обработки текстильного материала, содержащего бак для вторичной обработки (нагрева, обработки паром, либо добавления дополнительного реагента, способствующего выпадению наночастиц), блока мойки текстильного материала водой и блока сушки при температуре 80-200 градусов Цельсия, ультразвуковые излучатели для обеспечения равномерности пропитки текстильного материала исходным раствором, которые расположены с возможностью обеспечения прохождения каждого участка текстиля в зоне механических колебаний на частоте 10-100 кГц и питаемые ультразвуковыми генераторами.

В случае реализации способа по второму варианту вместо бака вторичной обработки устройство содержит бак предварительной пропитки текстиля реагентом с отличным pH.

Устройство работает следующим образом . На фиг.1 приведена схема прохождения материалом по следующим блокам :

- 1- блок подготовки реагента
- 2- блок термостатирования
- 3- блок пропитки
- 4- блок вторичной обработки
- 5- блок мойки и сушки
- 6- блок предварительной пропитки

Блоки 4 и 6 могут быть использованы дополнительно .

На первом этапе происходит подготовка реагента в блоке подготовки реагента 1. Для этого может быть использован бак смешивания реагентов из нержавеющей стали объемом 20-40 литров . Данный бак может содержать краны для добавления жидких реагентов , а также дозатор для добавление порошкообразных реагентов . Кроме того , блок подготовки реагента 1 содержит устройство перемешивания , а также может содержать сенсоры для измерения температуры , pH и других величин . Блок 2 содержит устройство термостатирования для контроля и поддержания температуры , ниже температуры начала формирования наночастиц . Помимо этого блок может содержать баки для хранения исходных жидких реагентов (до смешивания) . Бак смешивания реагентов закрытый , препятствующий возникновению паров и их выбросу в окружающую среду .

Блок пропитки 3 помимо бака пропитки может содержать устройство термостатирования для поддержания необходимой температуры процесса . Реагент , подготовленный в блоке подготовки реагента 1 может проходить через устройство нагрева , чтобы приблизить температуру реагента к пороговой температуре формирования наночастиц оксидов металлов . При этом температура до пропитки сохраняется ниже пороговой . Ультразвуковые излучатели могут быть использованы для окончательного увеличения температуры реагента уже после пропитки ткани .

Блок пропитки 3 содержит ультразвуковые излучатели , питаемые ультразвуковыми генераторами (несколькими либо одним многоканальным) . Текстиль (возможно после предварительной пропитки) подается в бак пропитки и проходит между ультразвуковыми излучателями таким образом , чтобы обеспечить равномерное облучение текстиля с обеих сторон . В связи с этим используется четное количество ультразвуковых излучателей , сдвинутых друг относительно друга таким образом , чтобы максимум поперечного излучения излучателя p совпадал с минимумом поперечного излучения излучателя $p+1$ ($p=1,2,3,\dots$). Для этого используется лентопротяжный механизм . Бак пропитки закрыт во избежание попадания каких -либо паров в окружающую среду . Бак пропитки может быть

И

изготовлен из нержавеющей стали. Ширина бака пропитки 500 - 3000 мм. В баке пропитки установлен датчик контроля температуры.

Пример исполнения системы блок подготовки реагента - блок пропитки представлен на фиг.2:

- 1- бак пропитки
- 2 - насос (для подачи реагента в блок пропитки через устройство термостатирования 6)
- 3 - кран для залив реагента
- 4 - кран для слива реагента
- 5 - блок подготовки реагента (краны не показаны)
- 6 - устройство термостатирования.

После пропитки текстиль проходит между двумя роликами для отжима и далее может подаваться в блок вторичной обработки 4 соответственно на фиг.1 (если необходимо). Вторичная обработка может включать в себя: обработку паром или нагретым воздухом, дополнительный нагрев, мойку в щелочном растворе или растворе отличного pH. Вторичная обработка необходима для завершения формирования золя и геля (т. е. формирования наночастиц) в том случае, если это не происходит в баке пропитки при переходе температуры раствора порогового значения.

Последний этап обработки - мойка водой и сушка. Пример конструкции для мойки и сушки представлен на фиг.3:

- 1 - бак;
- 2 - рама;
- 3 - ролик;
- 4 - направляющий ролик;
- 5 - термометр;
- 6 - механизм отжима;
- 7 - возможны устройства нагрева воды;
- 8 - нагреватели;
- 9 - ролик;
- 10 - вращающий двигатель;
- 11 - корзина для сбора ткани.

Текстиль проходит бак мойки, где он проходит через воду, при этом может быть организован барботаж. Бак мойки представляет собой открытый бак шириной до 3000 мм. После мойки текстиль проходит между двумя роликами для отжима. После этого текстиль

протягивается по металлической поверхности температуры до 200 градусов Цельсия . Для протяжки ткани используется лентопротяжный механизм .

Заявляемое устройство позволяет обеспечить нанесение антибактериальных композиций на волокна в непрерывном режиме . Производительность устройства может составлять не менее 1,5 м/мин .

Таким образом , заявляемое изобретение позволяет получить новый более эффективный антибактериальный материал на основе доступных оксидов металла и их композиций . Предложена также технология обработки текстиля .

Формула изобретения

1.Трехмерный антибактериальный материал , представляющий собой микроволокнистую матрицу с химически или физически закрепленными на ее волокнах наноразмерными композициями , который в качестве наноразмерных композиций содержит наночастицы оксида титана (ТЮ 2), либо композиции , содержащие наночастицы оксида титана и наночастицы оксидов других металлов или их соединений , при этом содержание наночастиц в структуре материала подчиняется следующему неравенству :

$$1,1 \leq \frac{\sum \chi_i}{\sum \gamma_i} \leq 100$$

, где

- χ_i - суммарная концентрация наночастиц оксида титана ТЮ₂

- γ_j - суммарная концентрация наночастиц оксидов других металлов или их соединений ,

а количество наноразмерных частиц в нем составляет от 0,1 до 30% (масс), размер наночастиц в материале составляет от 1 до 1000 нм.

2. Трехмерный антибактериальный материал по п. 1, отличающийся тем, что в качестве наночастиц оксидов других металлов или их соединений он содержит ZnO, CuO, MgO, CeO₂.

3. Способ получения трехмерного антибактериального материала , включающий пропитку текстильного материала титансодержащим реагентом , отличающийся тем, что предварительно подготавливают раствор титансодержащего реагента , затем пропитывают текстильный материал приготовленным раствором в присутствии ультразвуковых колебаний при частоте от 10 до 100 кГц до полного смачивания и пропитки волокон , проводят последующее формирование золя из исходного раствора , формируют гель , а после промывки материала , преимущественно водой , проводят термическую обработку при температуре от 80 до 200 градусов Цельсия .

4.Способ по п. 3, отличающийся тем, что формирование золя из исходного раствора осуществляют нагревом или предварительной сушкой .

5.Способ по п. 3, отличающийся тем, что формирование золя из исходного раствора осуществляют обработкой водяным паром .

6.Способ по п. 3, отличающийся тем, что формирование золя из исходного раствора осуществляют добавлением вещества , регулирующего /изменяющего pH .

7. Способ по п. 3, отличающийся тем, что формирование золя из исходного раствора осуществляют путем достижения в окрестности волокон пороговой температуры в ходе пропитки материала в присутствии ультразвуковых колебаний, обеспечивающих нагрев области формирования золя.

8. Способ получения трехмерного антибактериального текстильного материала, включающий пропитку текстильного материала титансодержащим реагентом, отличающийся тем, что предварительно проводят пропитку текстильного материала реагентом, имеющим рН, отличный от нейтрального, далее обрабатывают текстильный материал титансодержащим реагентом в присутствии ультразвуковых колебаний на частоте от 10 до 100 кГц до полного смачивания и пропитки волокон, при этом формируют нано-золь и гель на волокнах, промывают материал, преимущественно водой, и сушат при температуре от 80 до 200 градусов Цельсия.

9. Способ по любому из п.п. 3 - 8, отличающийся тем, что титансодержащий реагент помимо титансодержащих соединений содержит соединения других металлов (Zn, Si, Mg, Se и др.), служащих исходными для формирования наночастиц оксидов этих металлов.

10. Устройство для получения трехмерного антибактериального материала, содержащее блок подготовки реагентов, блок пропитки,

при этом блок подготовки реагентов содержит емкость, снабженную кранами для добавления жидких компонентов, а также дозаторами для добавления порошкообразных компонентов, узел перемешивания, а также сенсоры для измерения температуры, узел термостатирования для контроля и поддержания температуры ниже температуры начала формирования наночастиц,

блок пропитки содержит емкость для пропитки, узел подогрева реагента, датчик контроля температуры, ультразвуковые излучатели цилиндрической либо плоской формы, обеспечивающие равномерное облучение протягиваемого текстиля с обеих сторон механическими колебаниями частотой 10-100 кГц, питаемые ультразвуковыми генераторами, лентопротяжный механизм для протяжки текстильного материала, при этом блок пропитки содержит четное количество ультразвуковых излучателей, сдвинутых друг относительно друга таким образом, чтобы максимум поперечного излучения излучателя номер n совпадал с минимумом поперечного излучения излучателя номер $n+1$, где $n=1,2,3$.

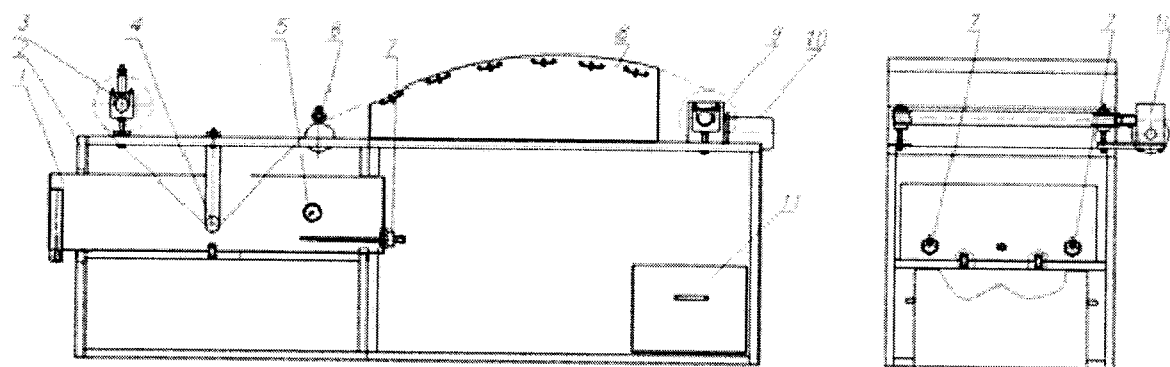
11. Устройство по п. 10, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит блок мойки и блок сушки.

12. Устройство по п. 11, отличающееся тем, что блок мойки текстиля содержит механизм, образующий барботаж жидкости.

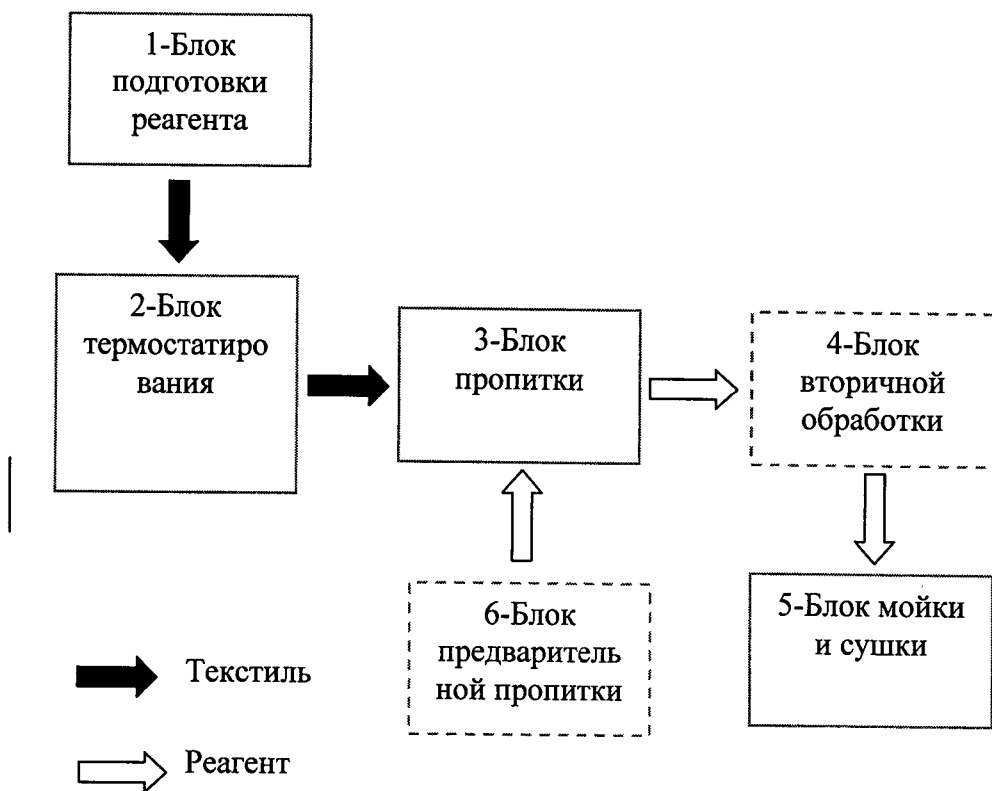
13. Устройство по любому из пунктов п. 10, 11 или 12, отличающееся тем, что блок подготовки реагентов снабжен емкостью для хранения исходных жидких реагентов .

14. Устройство по любому из п. 10-13, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит блок вторичной обработки , содержащий модуль обработки паром , либо модуль пропитки жидким реагентом либо мойки в специализированной среде , содержащий емкость и лентопротяжный механизм , либо модуль предварительной сушки при более низкой температуре .

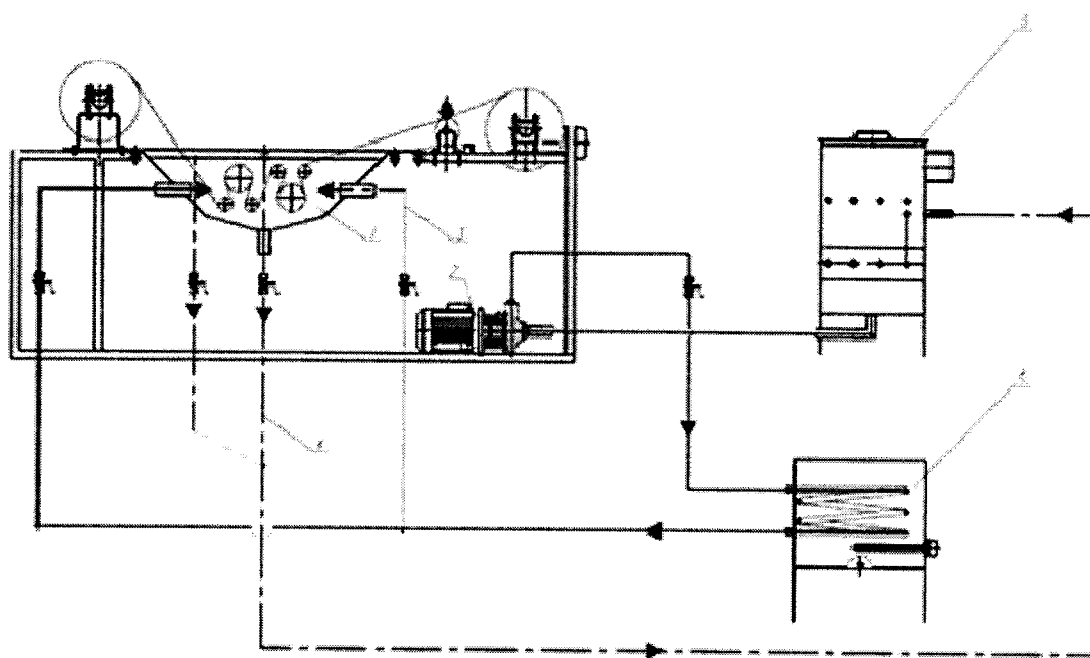
15. Устройство по любому из п. 10 - 14, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит блок предварительной пропитки , расположенный перед блоком пропитки , при этом блок предварительной пропитки содержит емкость для пропитки и лентопротяжный механизм для протяжки текстильного материала .



Фиг.3



Фиг.1



Фиг.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2016/000567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61 K 9/70 (2006.01); A61 K 33/08 (2006.01); A61 K 33/24 (2006.01); A61 P 31/04 (2006.01); B82Y 5/00 (201 1.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61 K 9/00, 9/70, 33/00, 33/06, 33/08, 33/24, A61 P 31/00, 31/04, B82Y 5/00, D06M 11/00, 23/00, D06B, D06L, D06P, D21 B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PatSearch, DWPI, RUPAT, ESP@CENET, PubMed, ScienceDirect

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101333788 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 3 1.12.2008, the abstract, points 1,3,5 of the claims	1-2
A		10-1 3
Y	CN 1807750 A (UNIV ZHEJIANG SCIENCE & TECH) 26.07.2006, points 1-3 of the claims, examples 1-3	3-9
Y	CN 1021 82056 A (UNIV XIAN POLYTECHNIC) 14.09.201 1, the abstract, [0001]-[0002], points 1-3 of the claims	3-9
Y	US 3991236 A (VEPA AG) 09.1 1.1976, the abstract, the claims	5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2017 (16.05.2017)

Date of mailing of the international search report

08 June 2017 (08.06.2017)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2016/000567

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2412292 C2 (KHOLMATOV TAKHIR KHUSANOVICH) 20.07.201 0, the abstract, page 5, lines 26-50, page 6, lines 44-52, figure	10-13
A	Dytner'sky JU.I. Protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnology: Uchebnik dlya vuzov. V 2-kh kn.: Chast 1. Teoreticheskie osnovy protssessov khimicheskoi tekhnologii. Gidromekhanicheskie i teplovye protsessy i apparaty. M.: Khimiya, 1995 - 400 s, ss. 155-1 56	10-13
A	RU 2517121 C2 (GOSUDARSTVENNOE NAUCHNOE UCHREZHDENIE INSTITUT EKSPERIMENTALNOI VETERINARY SIBIRI I DALNEGO VOSTOKA ROSSYSKOI AKADEMY SELSKOKHOZYAISTVENNYKH NAUK et al.) 27.05.2014	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2016/000567

Box No. II Observations where certain claims were found **unsearchable** (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.: **14-15**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III **Observations** where unit)' of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (см. дополнительный лист) Согласно Международной патентной классификации МПК		
В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации) А 61К 9/00, 9/70, 33/00, 33/06, 33/08, 33/24, А 61Р 31/00, 31/04, В82У 5/00, D06М 11/00, 23/00, D06В, D06L, D06Р, D21В Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) PatSearch, DWPI, RUPAT, ESP@CENET, PubMed, ScienceDirect		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ :		
Категория *	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X A Y Y Y	CN 101333788 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 31.12.2008, реферат, пункты 1,3,5 формулы CN 1807750 A (UNIV ZHEJIANG SCIENCE & TECH) 26.07.2006, пункты 1-3 формулы, примеры 1-3 CN 102182056 A (UNIV XIAN POLYTECHNIC) 14.09.2011, реферат, [0001]-[0002], пункты 1-3 формулы US 3991236 A (VEPA AG) 09.11.1976, реферат, формула	1-2 10-13 3-9 3-9 5
☒ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах -аналогах указаны в приложении		
*	Особые категории ссылочных документов : "А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным "Е" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее "L" документ, подвергающий сомнению притязание (я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) "О" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. "Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	
	"Т" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение "Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности "Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста "&" документ, являющийся патенте m-аналогом	
Дата действительного завершения международного поиска 16 мая 2017 (16.05.2017)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 08 июня 2017 (08.06.2017)
Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП -3, Россия, 125993 Факс : (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Уполномоченное лицо : М .Ю .Костюшенкова Телефон № (8-495) 531-65-15

С. (Продолжение). ДОКУМЕНТЫ СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕВАЛЕНТНЫМИ

Категория *	Цитируемые документы с указанием , где это возможно , релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2412292 C2 (ХОЛМАТОВ ТАХИР ХУСАНОВИЧ) 20.07.2010, реферат , с.5 стр . 26-50, с.6 стр . 44-52, фигура	10-13
A	Дытнерский Ю .И. Процессы и аппараты химической технологии : Учебник для вузов . В 2-х кн.: Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии . Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты . М .: Химия , 1995 - 400 с, сс. 155-156	10-13
A	RU 2517121 C2 (ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ВЕТЕРИНАРИИ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК и др.) 27.05.2014	1-13

Графа II Замечания для случая , когда некоторые пункты формулы не подлежат поиску
(Продолжение пункта 2 первого листа)

Настоящий отчет о международном поиске не был подготовлен в отношении некоторых пунктов формулы в соответствии со статьей 17(2)(a) по следующим причинам :

1. ☐ пункты №:
т.к. они относятся к объектам , по которым данный Международный поисковый орган не обязан проводить поиск , а именно :
2. ☐ пункты №:
т.к. они относятся к частям международной заявки , настолько не соответствующим установленным требованиям , что по ним нельзя провести полноценный международный поиск , а именно :
3. ☒ пункты №: 14-15
т.к. они являются зависимыми пунктами и не составлены в соответствии со вторым и третьим предложениями Правила 6.4(a).

Графа III Замечания для случая несоблюдения единства изобретения
(Продолжение пункта 3 первого листа)

Настоящий Международный поисковый орган обнаружил несколько групп изобретений в данной международной заявке , а именно :

1. ☐ Т.к. все необходимые дополнительные пошлины были уплачены своевременно , настоящий отчет о международном поиске охватывает все пункты формулы изобретения , по которым можно провести поиск .
2. ☐ Т.к. все пункты формулы , по которым можно провести поиск , могут быть рассмотрены без затрат , оправдывающих дополнительную пошлину , Международный поисковый орган не требовал оплаты дополнительной пошлины .
3. ☐ Т.к. только некоторые из требуемых дополнительных пошлин были уплачены заявителем своевременно , настоящий отчет о международном поиске охватывает лишь те пункты формулы , за которые была произведена оплата , а именно пункты №:
4. ☐ Необходимые дополнительные пошлины своевременно не были уплачены заявителем . Следовательно , настоящий отчет о международном поиске ограничивается группой изобретений , упомянутой первой в формуле изобретения ; а именно пунктами №:

Замечания по возражению

- ☐ Уплата дополнительных пошлин за поиск сопровождалась возражением заявителя и , если применимо , уплатой пошлины за возражение .
- ☐ Уплата дополнительных пошлин за поиск сопровождалась возражением заявителя , но соответствующие пошлины за возражение не были уплачены в течение срока , указанного в предложении .
- ☐ Уплата дополнительных пошлин за поиск не сопровождалась возражением заявителя .

A 61K 9/70 (2006.01)
A 61K33 /08 (2006.01)
A 61K33 /24 (2006.01)
A 61P 31/04 (2006.01)
B82Y5/00 (2011.01)