

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2023 505**

(22) Paraiškos padavimo data: **2023-02-01**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2024-08-12**

(45) Patento paskelbimo data: **2024-09-10**

(73) Patento savininkas:

Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT
Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, A. Mickevičiaus g. 9, 44307 Kaunas, LT

(72) Išradėjas:

Rita ŠIUGŽDINIENĖ, LT
Agnė GIEDRAITIENĖ, LT
Modestas RUŽAUSKAS, LT
Darius MILČIUS, LT
Šarūnas VARNAGIRIS, LT
Marius URBONAVIČIUS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Gediminas PRANEVIČIUS, 54, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio g. 30, LT-01203 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Medicininės paskirties audinių biologinės saugos parametrų pagerinimo būdas, naudojant metalų ir (arba) metalų oksidų nanoklasterius

(57) Referatas:

Išradime aprašytas metodas, skirtas medicininės paskirties audinių biologinės saugos parametrų, įskaitant antimikrobinį poveikį, pagerinimui, naudojant metalų ir (arba) jų oksidų nanoklasterius, nusodintus ant audinio paviršiaus, naudojant žaliosios chemijos, t.y. nusodinimą žematemperatūros plazmos aplinkoje, technologijas. Nanoklasterių nusodinimas atliekamas vakuuminėje kameroje darbinių Ar arba O₂ arba Ar+O₂ dujų aplinkoje, esant slėgiui 1-10 Pa. Nanoklasterių nusodinimas atliekamas žematemperatūroje plazmoje, neviršijančioje 50 °C, taikant 120-200 W plazmos generavimo galią, išlaikant patalpintus tarp katodų audinius plazmoje 15-180 min. Katodai yra pagaminti iš medžiagos, parinktos, tuo neapsiribojant, iš grupės, susidedančios iš Cu, Ag, Fe, Zn. Naudojant šį metodą, audinius galima padengti iš vienos arba iš abiejų pusių tos pačios medžiagos nanoklasteriais, arba abi puses galima padengti skirtingų medžiagų nanoklasteriais. Audiniai, modifikuoti metalų ir (arba) metalų oksidų nanoklasteriais pagal šio išradimo technologiją, įgyja atsparumą įvairiems patogenams ir gali būti panaudoti medicininės paskirties apsaugos priemonių, pavyzdžiui, medicininių veido kaukių, gamybai.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas medicininės paskirties audinių biologinės saugos parametrų, tokių kaip antimikrobinis poveikis, pagerinimui, naudojant metalų ir/ar jų oksidų nanoklasterius, nusodintus ant audinio paviršiaus, naudojant žaliosios chemijos technologijas žematemperatūros plazmos aplinkoje. Panaudojant siūlomą technologinį sprendinį, galima ant audinių paviršiaus nusodinti elementinius arba elementų junginių nanoklasterius, pavyzdžiui, Ag, Au, Cu, CuO, Ti, TiO_x, C-pagrindo struktūros ir t.t., bei jų kompleksinius darinius, pavyzdžiui, Ag₂O-CuO. Audiniai, modifikuoti metalų ir/ar metalų oksidų nanoklasteriais pagal šio išradimo technologiją, įgyja atsparumą įvairiems patogenams ir gali būti panaudoti medicininės paskirties apsaugos priemonių, pavyzdžiui, medicininių veido kaukių, gamybai.

TECHNIKOS LYGIS

Yra visa eilė oksidų – CuO, Ag₂O, Fe₂O₃, TiO₂, ZnO ir t.t., kurie pasižymi stipriu antimikrobinio poveikiu. Tarp jų vienas iš plačiausiai naudojamų praktikoje yra CuO, kuris yra stabilus įvairiose terpėse, pasižymi antimikrobinio poveikiu plačiame diapazone ir yra sąlyginai nebrangus (Román, L.E.; Amézquita, M.J.; Uribe, C.L.; Maurtua, D.J.; Costa, S.A.; Costa, S.M.; Keiski, R.; Solís, J.L.; Gómez, M.M. In situ growth of CuO nanoparticles onto cotton textiles. Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2020, 11, 025009).

Šiuo metu cheminio nusodinimo technologijos yra naudojamos, sudarant įvairius klasterius ir nanoklasterius ant tekstilės pagrindo medžiagų (Raghunath, A.; Perumal, E. Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: A promise for the future. Int. J. Antimicrob. Agents 2017, 49, 137–152). Paprastai šių metodų panaudojamas yra susietas su keliais technologiniais žingsniais, kurie prailgina audinio padengimo laiką ir pabrangina galutinius produktus. Be to, taikant šiuos būdus, panaudojami įvairūs tirpalai, kurie lieka kaip atliekos, kurias reikia papildomai utilizuoti, ir tai gali turėti neigiamą įtaką aplinkai. Taip pat, naudojant cheminius metodus, yra sunku padengti skirtingas medžiagas ant skirtingų audinio pusių, išvengiant dengiamų medžiagų susimaišymo.

JAV patente Nr. US10370789 aprašytas audinių antimikrobinis apdorojimas, padengiant juos Mg, Zn arba Cu nanoklasteriais, atliekamas ultragarsinės

sonochemijos būdu vandens ir tirpiklio tirpale. Vis dėlto, būdas negali būti priskirtas žaliosios chemijos technologijai.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas yra pasiūlyti naują elementinių nanoklasterių, pavyzdžiui, Ag, Au, Cu, CuO, Ti, TiO_x, C-pagrindo struktūros ir t.t., bei jų kompleksinių darinių, pavyzdžiui, Ag₂O-CuO, nusodinimo, panaudojant žematemperatūros plazmos technologijas, būdą ant daugiausia tekstilės pagrindo audinių, naudojant aplinkai draugiškas žaliosios chemijos technologijas. Panaudojant šiame išradime aprašomą technologiją, gaunami įvairūs metalų ir arba metalų oksidų nanoklasteriai ant tekstilės pagrindo medžiagų. Pagrindinis metodo naujumas ir privalumas: skirtingos medžiagos gali būti padengiamos ant skirtingų paviršių, nesumaišant jų tarpusavyje, ir, panaudojant kontroliuojamus magnetinius laukus, galima keisti dalelių tankį atskirose audinio vietose. Padengimas atliekamas žemo vakuumo sąlygomis, panaudojant aplinkai draugiškas darbinės dujas Ar, O₂ ir elektros energiją plazmos generavimui. Jei panaudojama elektros energija iš atsinaujinančių elektros energijos šaltinių, pavyzdžiui, saulės ar vėjo, padengimo metu nesusidarant jokiems likutiniams junginiams, metodas priskirtinas aplinkai draugiškos žaliosios chemijos grupei.

Panaudojant siūlomą metodą, gauti modifikuoti tekstilės pagrindo audiniai įgyja atsparumą šiems (neapsiribojant) patogenams: *Enterobacter cloacae* (*E. cloacae*), *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*), *Salmonella enterica* (*S. enterica*) *Citrobacter freundii* (*C. freundii*), *Pasteurella multocida* (*P. multocida*), *Acinetobacter baumannii* (*A. baumannii*) *Staphylococcus haemolyticus* (*S. haemolyticus*), *Enterococcus faecium* (*E. faecium*), *Candida tropicalis* (*C. tropicalis*). Audiniai, modifikuoti nanoklasteriais, gali būti panaudoti medicininės paskirties apsaugos priemonių, pavyzdžiui, medicininių veido kaukių gamybai.

Nanoklasterių nusodinimo metu, sintezės eksperimentai atliekami žemo vakuumo (1-10 Pa) sąlygomis, panaudojant žematemperatūros plazmos technologijas, kur medicininės paskirties audinys yra talpinamas tarp dviejų katodų, iš kurių plazmoje yra išmušami medžiagos atomai ir jie nusėda ant audinio paviršiaus. Katodus galima parinkti pagamintus iš tos pačios medžiagos, pavyzdžiui, Cu, ir, esant inertinėms argono dujoms kaip darbinėms, ant abiejų audinio pusių nusėda Cu

nanoklasteriai. Pakeitus darbinės dujas į reaktyvias, pavyzdžiui, deguonį, ant audinių paviršiaus yra gaunami vario oksido nanoklasteriai. Katodus galima parinkti pagamintus iš skirtingų medžiagų, pavyzdžiui, vienas katodas – Ag, kitas katodas – Cu, tuomet ant skirtingų paviršių bus gaunami skirtingų elementų nanoklasteriai. Panaudojant siūlomas technologijas galima kontroliuoti nusodinimo intensyvumą skirtingose audinio vietose. Priartinus magnetus arčiau vienas kito, plazma yra kondensuojama siauresniame audinio paviršiuje, arba jei atstumas tarp magnetų padidinamas – visame audinio paviršiuje. Medžiagų nusodinimas yra atliekamas žemoje temperatūroje, neviršijančioje 50 °C, ant audinio paviršiaus, ir nusodinimo laikas, priklausomai nuo nanoklasterių padengimo tankumo, gali kisti nuo 15 iki 180 min, esant atitinkamam audinio-katodo atstumui nuo 5 iki 10 cm ir plazmos generavimo galiai nuo 120 iki 200 W.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinantį paveikslą, kuriame pateikta šio išradimo nusodinimo įrenginio konfigūracija.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Panaudojant šio išradimo technologinį sprendinį, galima, panaudojant žematemperatūros plazmos technologijas, ant audinio paviršiaus nusodinti elementinius arba elementų junginių nanoklasterius, pavyzdžiui, Ag, Au, Cu, CuO, Ti, TiO_x, C-pagrindo struktūros ir t.t., bei jų kompleksinius darinius, pavyzdžiui, Ag₂O-CuO, kurie pasižymi stipriu antimikrobinio poveikiu plačiame diapazone.

Medicininės paskirties audinių biologinės saugos, t.y., antimikrobinio poveikio pagerinimas pagal šį išradimą, nusodinant nanoklasterius ant apdorojamo audinio paviršiaus, realizuojamas vakuuminėje kameroje, schematiškai pavaizduotoje pav. 1. Audinys 1 yra talpinamas į vakuuminę kamerą tarp dviejų katodų 2 ir 3, iš kurių plazmoje yra išmušami medžiagos atomai ir jie nusėda ant audinio 1 paviršiaus. Katodus 2 ir 3 galima parinkti pagamintus iš tos pačios medžiagos, pavyzdžiui, Cu, arba katodus 2 ir 3 galima parinkti pagamintus iš skirtingų medžiagų, pavyzdžiui, vienas katodas – Ag, kitas katodas – Cu.

I vakuuminę kamerą prileidžiama darbinių dujų 4 iki 1-10 Pa slėgio. Tai gali būti inertinės dujos, pavyzdžiui, argonas, arba tai gali būti reaktyvios dujos, pavyzdžiui, deguonis, arba tai gali būtų jų mišinys $\text{Ar} + \text{O}_2$. Inicijuojama 120-200 W plazmos generavimo galia ir audinys 1 išlaikomas plazmoje, esant žemai temperatūrai iki 50 °C, 15-180 min., išlaikant atstumą tarp audinio 1 ir katodų 2 ir 3 tarp 5-10 cm. Audinio 1 apdorojimo laikas priklauso nuo pageidaujamo nanoklasterių padengimo tankumo.

Priartinus magnetus 5 ir 6 arčiau vienas kito, plazma yra kondensuojama siauresniame audinio 1 paviršiuje. Jei atstumas tarp magnetų 5 ir 6 padidinamas, plazma kondensuojama didesniame audinio 1 paviršiuje.

Kuomet abu katodai 2 ir 3 yra iš tos pačios medžiagos, pavyzdžiui, Cu, užpildžius vakuuminę kamerą inertinėmis argono dujomis, ant abiejų audinio 1 pusių nusėda Cu nanoklasteriai. Pakeitus darbinės dujas reaktyviomis, pavyzdžiui, deguonimi, ant audinio 1 paviršiaus nusėda vario oksido nanoklasteriai. Kuomet katodai 2 ir 3 yra pagaminti iš skirtingų medžiagų, pavyzdžiui, katodas 2 yra Ag, o katodas 3 yra Cu, tada ant skirtingų audinio 1 paviršių bus gaunami skirtingų elementų Ag ir Cu nanoklasteriai.

Audiniai, modifikuoti metalų ir/ar metalų oksidų nanoklasteriais pagal šio išradimo technologiją, įgyja atsparumą tokiems patogenams (neapsiribojant) kaip *Enterobacter cloacae* (*E. cloacae*), *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*), *Salmonella enterica* (*S. enterica*) *Citrobacter freundii* (*C. freundii*), *Pasteurella multocida* (*P. multocida*), *Acinetobacter baumannii* (*A. baumannii*) *Staphylococcus haemolyticus* (*S. haemolyticus*), *Enterococcus faecium* (*E. faecium*), *Candida tropicalis* (*C. tropicalis*), ir gali būti panaudoti medicininės paskirties apsaugos priemonių, pavyzdžiui, medicininių veido kaukių, gamybai.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Medicininės paskirties audinių biologinės saugos parametrų pagerinimo būdas, sudarant nanoklasterius ant tekstilės pagrindo medžiagų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad:

- apdorojamas audinys (1) yra talpinamas į vakuuminę kamerą tarp dviejų katodų (2, 3), susietų su atitinkamais magnetais (5, 6);

- į vakuuminę kamerą prileidžiama darbinių dujų (4) iki 1-10 Pa slėgio;

- inicijuojama 120-200 W plazmos generavimo galia ir audinys (1) išlaikomas plazmoje, esant žemai temperatūrai iki 50 °C, 15-180 min., išlaikant atstumą tarp audinio (1) ir katodų (2, 3) tarp 5-10 cm;

- plazmoje iš katodų (2, 3) išmušti medžiagos atomai nusėda ant audinio (1) paviršiaus, padengdami jį nanoklasteriais, atitinkančiais naudojamus katodus (2, 3) ir darbinės dujas (4).

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad abu katodai (2, 3) yra pagaminti iš tos pačios medžiagos, parinktos iš grupės, susidedančios iš Cu, Ag, Fe, Zn.

3. Būdas pagal 1 ir 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katodas (2) ir katodas (3) yra kiekvienas pagamintas iš skirtingos medžiagos, parinktos iš grupės, susidedančios iš Cu, Ag, Fe, Zn.

4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinės dujos (4) yra argonas.

5. Būdas pagal 1 ir 4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinės dujos (4) yra deguonis.

6. Būdas pagal 1, 4 ir 5 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad darbinės dujos (4) yra argono ir deguonies dujų mišinys.

7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad, kuomet naudojami vienodos medžiagos katodai (2, 3) ir argono darbinės dujos, ant abiejų audinio (1) paviršiaus pusių susiformuoja vienodi metalų nanoklasteriai.

8. Būdas pagal 1 ir 7 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad, kuomet naudojami vienodos medžiagos katodai (2, 3) ir deguonies darbinės dujos, ant abiejų audinio (1) paviršiaus pusių susiformuoja vienodi metalų oksidai.

9. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad, kuomet naudojami skirtingos medžiagos katodai (2) ir (3) ir argono darbinės dujos, ant abiejų audinio (1) paviršiaus pusių susiformuoja skirtingų metalų nanoklasteriai.

10. Būdas pagal 1 ir 9 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad, kuomet naudojami skirtingos medžiagos katodai (2) ir (3) ir deguonies darbinės dujos, ant abiejų audinio (1) paviršiaus pusių susiformuoja skirtingų metalų oksidai.

11. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad, keičiant atstumą tarp magnetų (5, 6), kinta plazmos apdorojamo audinio (1) paviršiaus plotas.

12. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad plazma apdorojamo audinio (1) paviršiaus padengimo nanoklasteriais plotas tiesiogiai priklauso nuo atstumo tarp magnetų (5) ir (6).

