



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **26842** (13) **U**
(51) МПК (2006)
C09D 5/14
B22F 9/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЛАКОФАРБОВИЙ МАТЕРІАЛ З БІОЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ "ШУМЕРСЬКЕ СРІБЛО"

1

(21) u200705499
(22) 21.05.2007
(24) 10.10.2007
(46) 10.10.2007, Бюл. № 16, 2007 р.
(72) Косінов Микола Васильович, Каплуненко Володимир Георгійович
(73) Косінов Микола Васильович, Каплуненко Володимир Георгійович
(57) Лакофарбовий матеріал з біоцидними властивостями, що містить зв'язуюче, пігмент, наповню-

2

вач, діоктилсульфосукцинат натрію, 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавоон, ізооктан, органічний розчинник або воду, металовмісний біоцидний компонент, що складається з наночасток срібла і міді, який **відрізняється** тим, що металовмісним біоцидним компонентом є колоїдний розчин наночасток срібла і міді, отриманий ерозійно-вибуховим диспергуванням срібних і мідних гранул.

Корисна модель відноситься до технології отримання лакофарбових матеріалів, призначених для фарбування стін, стель, бетонних, цегляних, дерев'яних поверхонь з метою зниження рівня мікробного зараження приміщень в медичних установах, школах, дитячих садах, офісах тощо.

Відомі різні склади з біоцидними властивостями, що застосовуються в будівництві і інших областях техніки, в композицію яких входять різні бактерицидні компоненти. Лакофарбові матеріали, що використовуються в даний час, можна віднести до чотирьох типів: органорозчинювані, водорозчинювані, порошкові і твердіючі під дією радіації. Кожний з цих типів може мати спеціальне призначення. Особливе місце у ряді специфічних властивостей покриттів з фунгіцидними і біоцидними властивостями займають покриття, призначені для захисту вологих приміщень і деревини, що перешкоджають розповсюдженню грибкових бактерій. Велике значення надається також особливим властивостям складів, що забезпечують захист лакофарбових матеріалів від дії мікроорганізмів при зберіганні. Найбільш нестійкі до дії мікроорганізмів водорозчинювані лакофарбові матеріали, що містять загусники на основі целюлози. Проте саме такі матеріали знаходять все більш широке застосування в сучасному будівництві і техніці, оскільки вони екологічні і зручні в експлуатації.

В даний час використовуються фунгіцидні і бактерицидні добавки, більшість з яких дуже токсичні. Відомі біоциди для захисту деревини від цвілі,

руйнуючих і офарблюючих грибів: пентахлор фенолят натрію, сульфат міді, миш'як, хром, мідь, цинк, їдкий натрій. Більшість цих біоцидів є високотоксичними сполуками [див. Бабкин О.Э., Аристова Л.И. // Лакокрасочные материалы, 1996, №12, с.21].

Відомі біоцидні добавки, в якості яких використовуються високомолекулярні солі полігексаметилеугуанідину (ПГМГ). Препарати ПГМГ задовольняють багатьом вимогам, що пред'являються до біоцидів для водорозчинюваних лакофарбових матеріалів. Вони достатньо ефективні проти різноманітних мікроорганізмів, малотоксичні для теплотровних, нелеткі, добре розчиняються у воді, не мають кольору і запаху, стійкі при зберіганні, зберігають в покритті бактерицидні властивості [див. патент РФ 2131897, МПК С 09 D 5/14, 1999; Воинцева И.И., Скороходова О.Н., Казанно И. В., Валицкий П.М. Лак для биоцидных покрытий, журнал "Лакокрасочные материалы", №3, с.12, 1999г.].

Проте, при введенні солей ПГМГ в лакофарбовий матеріал виникає проблема їх сумісності з різними плівкоутворювачами, оскільки ці солі розчиняються тільки у воді і в нижчих спиртах, але не розчиняються в органічних розчинниках.

Відомий склад з бактерицидними властивостями [Патент России №2111993. // Состав краски или основы краски, способ повышения биоцидной эффективности состава краски или основы краски. МПК6 C09D5/14, C09D5/16. Опубл. 1998.05.27]. Цей склад з бактерицидними властивостями містить лакофарбовий матеріал, призначений для

(13) **U**(11) **26842**(19) **UA**

нанесення на матеріал, що захищається, і металовмісний бактерицидний компонент, введений в лакофарбовий матеріал. В якості металовмісного бактерицидний компонент в цьому складі використовують суміш піритинової солі цинку і оксиду міді або тіоціанату міді.

Основними недоліками цього складу є велика витрата бактерицидного компоненту в складі від 5 до 50мас.% піритинової солі цинку і від 5 до 50мас.% оксиду міді або тіоціанату міді і недостатньо високе збереження бактерицидних властивостей покриття - до п'яти місяців.

В останнє десятиліття успішно застосовуються нанорозмірні частинки срібла, які проявляють виражену біологічну (антимікробну) активність. Наночастки отримують у вигляді рідкого розчину в граничному вуглеводні. Такі частинки, наприклад, можуть бути отримані на основі методу біохімічного синтезу в зворотних міцелах [Патент RU 2147487, В 22 F 9/24, 20.04.2000].

Встановлено, що розчини наночасток срібла при введенні їх в рецептуру фарб надають цим фарбам високу біоцидну активність по відношенню до мікроорганізмів різних видів, [див. "Лакокрасочные материалы и их применение", №2-3/2001, с.3-7]. Так, при введенні розчину наночасток срібла в кількості 0,00016мас.% (у перерахунку на іони Ag^+) до складу водно-дисперсної фарби рівень інактивації бактерій *E. coli* через 30 хвилин і 1 годину після інфікування пофарбованої поверхні значно перевищує отриманий для фарби без наночасток або з добавкою 0,5мас.% ПГМГ. Проте віруліцидний і фунгіцидний ефекти, що спостерігаються для фарби з наночастками срібла, навпроти, менше, ніж для фарби з ПГМГ [див. "Лакокрасочные материалы и их применение", №2-3/2001, с.3-7, табл. 3]. Спороцидна активність фарби з наночастками срібла і фарби з ПГМГ як у водно-дисперсійній фарбі, так і в алкідній емалі була низькою і не забезпечувала повної інактивації навіть через 7 діб експозиції (див. там же, табл.1, 3).

Відомий склад з біоцидними властивостями, що містить зв'язуюче у вигляді лакофарбового матеріалу, призначеного для нанесення на матеріал, що захищається, і біоцидну добавку, в якості якої використовується органічна або неорганічна сполука, що містить срібло, яке створює стійкі комплексні катіони або аніони срібла, що мають константу нестійкості, яка не перевищує 10^{-2} , і взяте в кількості 10^{-1} - 10^{-12} мас.% з розрахунку на срібло. [Патент России №2215011. Состав с биоцидными свойствами. МПК7 C09D5/14. Оpubл. 2003.10.27].

Недоліком цього складу є низька фунгіцидна і спороцидна активність.

Відомий лакофарбовий матеріал з біоцидними властивостями, що містить зв'язуюче, пігмент, наповнювач, фосфат або ацетат полігексаметилenguанідину, діоктилсульфосукцинат натрію, 3,5,7,3,4-пентагідроксіфлаван, ізооктан, металовмісний біоцидний компонент, що складається з наночасток срібла, органічний розчинник або воду [Патент России №2195473. Лакокрасочный материал с биоцидными свойствами. МПК7 C09D5/14, C09D5/02. Оpubл. 2002.12.27].

Недоліком цього лакофарбового матеріалу є наявність в якості біоцидної добавки разом з сріблом солей ПГМГ (полігексаметилenguанідину). При введенні цих солей в лакофарбовий матеріал виникає проблема їх сумісності з різними плівкоутворювачами, що погіршує якість забарвленої поверхні.

Відоме використання срібла і міді для отримання бактерицидних розчинів. Наприклад, дослідниками шумерської культури знайдені металеві судини, виготовлені з комбінації металів - срібла і міді, які використовувалися для лікувальної мети. Це знаменита ваза Ентемени і мідні глеки з срібним носиком. Мідь і срібло це метали-синергісти. Їх сумісна дія на мікроорганізми значно вища, ніж у срібла і у міді окремо. Дослідники вважають, що при зберіганні води в вазі Ентемени у воду генерувалися іони срібла і міді, і вода перетворювалася на цілющий і омолоджуючий еліксир. Таким чином, шумери першими використовували спільно срібло і мідь для отримання цілющого розчину. Ваза Ентемени збереглася до наших днів як пам'ятник шумерської культури і знаходиться в Луврі [див. Морозов Н.А. «Миражи исторических пустынь», Том 9. «История человеческой культуры в естественно-научном освещении. Христос, в 10-ти томах», - М. Крафт+Леан, 1997 - 2003; Петкова СМ. Справочник по мировой культуре и искусству, М., 2005г. - 507с]. Мідь є складовою частиною великої кількості металоферментів, вона грає ключову роль в обмінних процесах. Добре відомі її антимікробні, антиоксидантні, імуномодуючі, протизапальні і інші важливі властивості. Срібло, навіть в мінімальних дозах, значно підсилює властивості міді. Це вказує на каталітичні властивості срібла по відношенню до міді в біохімічних реакціях, де ці метали виступають як синергісти. Мідно-срібні розчини володіють антимікробною, віруліцидною і фунгіцидною дією при мініальному прояві токсичних і алергічних властивостей.

Недоліком такої біоцидної композиції є низька концентрація іонів срібла і міді і неможливість отримання достатньо насичених розчинів цих металів у великих кількостях для використання в лакофарбових матеріалах.

Найбільш близьким до того, що заявляється, є органорозчинюваний або водорозчинюваний лакофарбовий матеріал, в який введений металовмісний бактерицидний компонент, що містить наночастки срібла, міді або суміш наночасток срібла і міді з розмірами від 2нм до 200нм при змісті наночасток металів від $2,5 \times 10^{-6}$ до 0,2 молей в 1кг лакофарбового матеріалу [Патент России №2186810. Состав с бактерицидными свойствами. МПК7 C09D5/14, B22F9/24. Оpubл. 2002.08.10].

Наночастки срібла і міді, використовувані в якості бактерицидного компонента, отримують на основі складного і дорогого методу біохімічного синтезу в зворотних міцеллах [RU 2147487, C1, 20.04.2000], що приводить до дорожчання лакофарбового матеріалу.

В основу корисної моделі поставлена задача зниження вартості лакофарбового матеріалу, підвищення його бактерицидної, фунгіцидної, віруліцидної і спороцидної активності, а також підви-

щення якості поверхні, що утворюється фарбою або лаком.

Запропонований, як і відомий лакофарбовий матеріал містить зв'язуюче, пігмент, наповнювач, діоктилсульфосукцинат натрію, 3,5,7,3,4-пентагідроксіфлавоон, ізооктан, органічний розчинник або воду, металовмісний біоцидний компонент, що складається з наночасток срібла і/або міді і, відповідно до цієї пропозиції, металовмісним біоцидним компонентом є колоїдний розчин наночасток срібла і/або міді, отриманий ерозійно-вибуховим диспергуванням срібних і/або мідних гранул.

Використання в якості металовмісного біоцидного компоненту колоїдного розчину наночасток срібла і/або міді, отриманого ерозійно-вибуховим диспергуванням срібних і/або мідних гранул, дозволяє за рахунок високої продуктивності ерозійно-вибухового методу [див. Рішення про видачу патента на корисну модель. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. Заявка №200701353. МПК В22F 9/14. Дата подання заявки 09.02.2007.] понизити вартість біоцидного компоненту, а за рахунок високої дисперсності наночасток срібла і міді підвищити біоцидну активність компоненту у складі лакофарбового матеріалу і якість забарвленої поверхні. Крім того, суміш колоїдних розчинів срібла і міді дозволяє розширити біоцидну ефективність складу як за рахунок застосування двох металів, що мають різну спрямованість дії, так і за рахунок синергетичного посилення дії срібла і міді при сумісному їх використанні.

Основою для металовмісного біоцидного компоненту є колоїдний розчин наночасток срібла і міді, отриманий ерозійно-вибуховим диспергуванням металевих гранул.

Колоїдний розчин, що містить наночастки срібла і міді отримують ерозійно-вибуховим диспергуванням гранул срібла і міді, що знаходяться в реакторі в деіонізованій [див. Рішення про видачу патента на корисну модель. Спосіб отримання колоїдних розчинів металів. Заявка №200701660. МПК (2007) В01J 13/00, В22F 9/14. Дата подання заявки 19.02.2007; див. Рішення про видачу патента на корисну модель. Спосіб отримання колоїдних розчинів металів. Заявка №200701658. МПК (2007) В01J 13/00, В22F 9/14. Дата подання заявки 19.02.2007]. Це дозволяє отримати вискодисперсний колоїдний розчин.

Сучасні наукові дослідження показали, що склади з сріблом і міддю в нанодисперсному стані

набагато менш токсичні в порівнянні з складами, в яких ті ж метали знаходяться в іонному стані, отриманому розчиненням солей. Наприклад, мідь в 7 разів менш токсична, що перевірено на великій кількості експериментів, проведених вченими [див. Арсентьева И.П. Использование биологических активных препаратов на основе наночастиц металлов в медицине и сельском хозяйстве. Доклад на совещании: «Индустрия наносистем и материалы: оценка нынешнего состояния и перспективы развития». Москва, Центр «Открытая экономика», Оупбл. 07.02.2006, <http://www.strf.ru/client/doctrine.aspx>].

В якості зв'язуючого в органорозчинюваних лакофарбових матеріалах використовують алкідний лак ПФ-060, оліфу К-2, К-4 та інші. Для водно-дисперсійних фарб в якості зв'язуючого використовують полівінілацетатну дисперсію ПВА, акрилову дисперсію, наприклад, "Акремос-101" та інші. В якості пігментів використовують діоксид титану, білила цинкові, окисел хрому, крон свинцевий та інші, в якості наповнювачів-крейду, барит, тальк, слюду та інші.

Для водно-дисперсійних фарб необхідне використання функціональних добавок: нейтралізатора, емульгатора, диспергатора, загусника, коалесцента і інших.

Для алкідних лакофарбових матеріалів необхідне використання сикативу.

Приготування лакофарбового матеріалу проводять таким чином - здійснюють отримання пігментної пасти в швидкісному дисольвері, потім здійснюють диспергування в бісерному млині до необхідного ступеня перетирання, змішують із залишком зв'язуючого, вводять функціональні добавки. Лакофарбовий матеріал наносять методом розпилювання, валиком, кистю.

Таким чином, використання в якості металовмісного біоцидного компоненту колоїдного розчину срібла і/або міді, отриманого ерозійно-вибуховим диспергуванням металів, дозволяє понизити вартість лакофарбового матеріалу, підвищити його бактерицидну, фунгіцидну, віруліцидну і спороцидну активність без збільшення токсичності. Оскільки лакофарбовий матеріал не містить біоцидної добавки ПГМГ, а замість неї використовується колоїдний розчин наночасток срібла і міді, то проблема сумісності з плівкоутворювачами не виникає, і поверхня лакофарбового матеріалу має висока якість.