



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102572** (13) **C2**
(51) МПК
C03C 8/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2011 08631</p> <p>(22) Дата подання заявки: 11.07.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.07.2013</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 11.06.2012, Бюл.№ 11</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2013, Бюл.№ 14</p>	<p>(72) Винахідник(и): Саввова Оксана Вікторівна (UA), Брагіна Людмила Лазарівна (UA), Васютін Федір Андрійович (UA), Бабіч Олена Вікторівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 91878 C2, 10.09.2010 UA 52075 C2, 16.01.2006 RU 2198244 C2, 10.02.2003 US 6303183 B1, 16.10.2001 JP 06127975 A, 10.05.1994 JP 10231187 A, 02.09.1998 CN 1843995 A, 11.10.2006 CN 201621855 U, 03.11.2010</p>
--	--

(54) БІОЦИДНИЙ НЕОРГАНІЧНИЙ ПОРОШОК

(57) Реферат:

Винахід належить до складів неорганічних порошоків на основі фосфату та титанату цинку і може бути використаний як бактерицидний та фунгіцидний агент при виготовленні скло-емалевих виробів побутового та санітарно-технічного призначення. Біоцидний неорганічний порошок на основі фосфату цинку для одержання скло-емалевого покриття, який характеризується тим, що додатково містить титанат цинку при співвідношенні $Zn_3(PO_4)_2:Zn_2TiO_4 = k:m$, де $k = 1$, $m = 1, 2, 3$. Реалізація винаходу дозволить отримати якісне біоцидне скло-емалеве покриття без використання дефіцитної та дорогої сировини при зниженні собівартості продукції.

UA 102572 C2

Запропонований винахід належить до складів неорганічних порошків на основі фосфату та титанату цинку і може бути використаний як бактерицидний та фунгіцидний агент при виготовленні скло-емалевих виробів побутового та санітарно-технічного призначення.

Проблеми екологічної безпеки за останній час привертають значну увагу суспільства. Тому навіть скромна за масштабами економія на охороні навколишнього середовища при сучасному рівні виробництва в майбутньому може обернутися багатомільйонними витратами. В теперішній час однією з найважливіших соціальних та матеріалознавчих проблем є забезпечення надійного довгострокового антибактеріального захисту об'єктів життєдіяльності людини. Методом вирішення цієї фундаментальної задачі є введення до складу матеріалів, які функціонують в місцях громадського користування біоцидних неорганічних порошків.

На сьогоднішній день все більшої ваги набуває створення та використання в різних галузях промисловості і в побуті біоцидних матеріалів: пластмас, композиційних матеріалів, спеціальних стекол, а також металевих, полімерних, склокерамічних і скло-емалевих покриттів. Ефективність та перспективність застосування саме скло-емалевих покриттів обумовлені їх суттєвими перевагами перед іншими матеріалами. В умовах високої конкурентоспроможності виробництва виробів медичного, фармацевтичного та побутового призначення розробка та впровадження захисних скло-емалевих покриттів, які характеризуються біоцидними властивостями має важливе практичне значення.

Японськими вченими Технологічного інституту м. Канагава [1] було проведено ряд досліджень щодо встановлення антибактеріальної активності порошків CaO, MgO, ZnO методом непрямой кондуктометрії. Порошки CaO, MgO показали значний бактерицидний ефект проти дії грибів. Порошок ZnO також гальмував ріст грибів, однак такий ефект вимагав його значної кількості більше ніж 100 мг на мл⁻¹, що позначиться в свою чергу на токсичності матеріалу. Використання CaO та MgO також не є ефективним, оскільки їх введення до складу скло-емалевого покриття вплине на збільшення температури випалу.

Компанією Kobe Steel's (Японія) розроблено інноваційне антибактеріальне покриття KENIFINE [2]. Дане покриття, яке одержують шляхом методу електрохімічного осадження порошку нікелю на сталі, може бути використане в приладах (ваги, повітроочищувачі), в лікарнях, аеропортах (ручки дверей) і т.п. Бактерицидна дія даного покриття є вищою у порівнянні з антибактеріальними полімерними фарбами та антибактеріальною неіржавіючою сталлю, однак покриття KENIFINE не проявляє фунгіцидної дії.

Найбільш близьким за технічною суттю є неорганічний порошок на основі фосфату кальцію для одержання антибактеріального скло-емалевого покриття, який відрізняється тим, що додатково вміщує фосфат цинку та фосфат міді при співвідношенні Ca₃(PO₄)₂: Zn₃(PO₄)₂: Cu₃(PO₄)₂=k:m:n, де k=1, m та n=0, 1, 2, 3 [3]. Даний бактерицидний порошок характеризується високою антибактеріальною активністю, однак також має незначну фунгіцидну дію.

В основу винаходу поставлено задачу - розробити склад неорганічного порошку для одержання біоцидного скло-емалевого покриття при незначному підвищенні собівартості покриття.

З врахуванням сучасних тенденцій, щодо зниження вартості продукції та підвищення її конкурентоспроможності, найбільш ефективним при одержанні скло-емалевих покриттів, які проявляють одночасно бактерицидні і фунгіцидні властивості, є неорганічний порошок на основі фосфату та титанату цинку з високими біоцидними властивостями.

Механізм дії іонів бактерицидних металів на бактерії полягає як у поступовому вивільненні з покриття іонів металів і переходу їх у поверхневу плівку води, у якій перебувають мікроорганізми, так і у безпосередньому контакті з мікроорганізмами в при поверхневому шарі скло-емалі. Іони олігодинамічних компонентів цинку та титану спричиняють видалення мембрани між цитоплазмою та стінкою клітини, що призводить до появи видимого, проміжку між двома складовими клітини. Руйнування мікроорганізмів відбувається у результаті утворення вільних іонів, які поглинаються на поверхні клітини і вступають у реакцію з групами SH ферментів і протеїнами. У результаті чого протеїни руйнуються.

Неорганічний порошок Zn₃(PO₄)₂ був одержаний на основі фосфатів Zn²⁺ шляхом методу хімічного осадження. Розчин Na₃PO₄ при інтенсивному перемішуванні додавали до розчину ZnSO₄, кількість якого в 1,5 рази перебільшує рівень, необхідний для заміни Na⁺ на Zn²⁺. Одержаний порошок характеризувався гранулометричним розміром 100-500 нм.

Неорганічний порошок Zn₂TiO₄ одержували методом спікання ZnO та TiO₂ при температурі 1350 °C протягом 2 годин. Після термообробки зразки подрібнювали і просіювали крізь сито № 0063, для забезпечення розміру гранул 60 мкм.

За даними диференціально-термічного, рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено, що синтезовані порошки мають структуру фосфату та титанату цинку, що є

необхідною умовою при синтезі біоцидних скло-емалевих покриттів. Після термообробки не спостерігається якісних змін структури синтезованих порошоків.

Для досягнення високих біоцидних властивостей при одержанні неорганічного порошку титанату цинку необхідним є одночасне поєднання бактерицидної дії фосфату цинку та фунгіцидної дії титанату цинку.

Біоцидний ефект порошку оцінювали шляхом додавання бактерицидного наповнювача на основі $Zn_3(PO_4)_2$ та Zn_2TiO_4 у співвідношеннях відповідно 1/1, 1/2 та 1/3 до титанової скло-емалевої фрити ЕСП-117 у кількості 1-5 мас. % на 100 мас. % фрити.

Емалевий шлікер з одержаної композиції скло-емалевої фрити та біоцидного наповнювача наносили на попередньо заґрунтований металевий субстрат і випалювали при температурі 820 °С. Емальовані пластини було простерилізовано при 200 °С протягом 2 годин в автоклаві.

Вибір мікроорганізмів для вивчення біоцидних властивостей емалевих покриттів ґрунтувався на їхньому практичному значенні і широкому розповсюдженні у природі. Як біотести використовували наступні лабораторні культури бактерій і грибів, які належать до умовно патогенних:

- бактерії групи кишкової палички - *Escherichia coli*;
- бактерії роду псевдомонас - *Pseudomonas aeruginosa*;
- цвілеві грибки - *Aspergillus niger*;
- дріжджеподібні грибки - *Candida albicans*.

Властивість біоцидності по відношенню до мікроорганізмів композиційних скло-емалевих покриттів перевіряли в рідких середовищах кількісним методом, який засновано на розрахунку рівня росту біотестових мікроорганізмів, які інокують у рідкі живильні середовища в присутності композиційних скло-емалевих покриттів і без них.

Для готування інокуляту *Pseudomonas aeruginosa* з метою зараження середовищ використовували бактеріальні культури в експоненціальній фазі росту. Для цього добову культуру кожного штаму, вирощену в пробірках на 2 %-му м'ясопептонному агарі при температурі 35±2 °С, змивали стерилізованою водопровідною водою і отриману суспензію бактерій розводили до концентрації приблизно 10^6 - 10^7 мікробних клітин в 1 мл. Вихідну концентрацію суспензії бактерій стандартизували прямим рахунком у камері Горяєва.

Для приготування інокуляту *Aspergillus niger* і *Candida albicans* культури грибів вирощували в пробірках, на агаризованому селективному середовищі Чапека-Докса при температурі 26±2 °С. Для виявлення фунгіцидних властивостей покриттів стосовно вегетативних кліток культури грибів вирощувалися протягом 72 годин до експоненціальної фази росту. Після чого за допомогою бактеріальної петлі біомасу кожного виду гриба переносили в стерилізовану водопровідну воду і шляхом серійних розведень одержували суспензію спор потрібної концентрації - 10^6 - 10^7 клітин у см³. Стандартизацію інокуляту проводили прямим рахунком у камері Горяєва або турбідиметричним методом на ФЕК-2.

Кожний з дослідних зразків, поміщався в пробірки з відповідним живильним, середовищем, який було попередньо інокульовано суспензією біотестів. Всі пробірки герметично закривалися ватно-марлевими пробкам і встановлювалися на інкубування при кімнатній температурі і періодичному струшуванні.

Через 48 годин експозиції із серії пробірок, засіяних бактеріями *Pseudomonas aeruginosa*, проводили висів культур "газоном" на щільний живильний агар. Для цього відбирали по 0,5 мл суспензії з кожної пробірки, вносили її на поверхню м'ясопептонного агару і ретельно розтирали шпателем. Чашки перевертали догори дном і інкубували при температурі (35±2)°С. Через 24 години проводили огляд чашок і фіксували ріст мікроколоній.

У чашках з посівом суспензії чистої культури мікроорганізмів *Pseudomonas aeruginosa* (контроль росту) спостерігався суцільний ріст колоній, який зайняв 100 % поверхні. У результаті огляду чашок, засіяних із пробірок із м'ясопептонного бульйону, що містить бактерії, які контактують із композиційними скло-емалевими покриттями на основі ЕСП-117 та біоцидного неорганічного порошку (далі тест-зразками), спостерігали зниження росту колоній у порівнянні з контролем росту для тест-зразку з БНП 1 при усіх співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2$ / Zn_2TiO_4 на 20 %, для тест-зразку з БНП 3 - на 18 % для тест-зразку з БНП 5 - на 15 %.

Порівняльна оцінка покриттів біоцидних властивостей композиційних скло-емалевих

Біотестова культура мікроорганізмів	Тест-зразок з БНП								
	Тест-зразок з БНП-1			Тест-зразок з БНП-3			Тест-зразок з БНП-5		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
<i>Aspergillus niger</i>	+	+	+	+	+	++	++	++	++
<i>Candida albicans</i>	+	+	+	+	+	++	+++	+++	+++
Вміст $Zn_3(PO_4)_2+Zn_2TiO_4$, мас. %	1			3			5		
Співвідношення $Zn_3(PO_4)_2 / Zn_2TiO_4$	1/1	1/2	1/3	1/1	1/2	1/3	1/1	1/2	1/3

Контроль росту грибної мікрофлори проводили через 7 діб з моменту інокуляції. Властивість фунгіцидності тест-зразків перевіряли стосовно вегетативних форм грибів - активного стану їх організму.

Через сім діб росту концентрація вегетативних клітин гриба *Aspergillus niger* у живильному середовищі без тест-зразків (контроль культури) збільшилася майже в 20 разів, для тест-зразка з БНП-1 при усіх співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2/Zn_2TiO_4$ та для тест-зразка з БНП-3 при співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2/Zn_2TiO_4=1/1$ та $1/2$ в 10 разів, для тест-зразка з БНП-3 при співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2/Zn_2TiO_4=1/3$ в 5 разів та для тест-зразка з БНП-5 при усіх співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2/Zn_2TiO_4$ в 1,4 разу.

Через 7 діб експозиції концентрація вегетативних кліток гриба *Candida albicans* у живильному середовищі без тест-зразків (контроль культури) збільшилася в 145 разів, для тест-зразка з БНП-1 при усіх співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2/Zn_2TiO_4$ та для тест-зразка з БНП-3 при співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2/Zn_2TiO_4=1/1$ та $1/2$ в 30 разів, для тест-зразка з БНП-3 при співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2/Zn_2TiO_4=1/3$ в 20 разів, для тест-зразка з БНП-5 при усіх співвідношеннях $Zn_3(PO_4)_2/Zn_2TiO_4$ в 10 разів.

Реалізація винаходу в промисловості дозволить отримувати якісне біоцидне скло-емалеве покриття без використання дефіцитної та дорогої сировини при зниженні собівартості даного виду продукції.

Джерела інформації:

1. Sawai J. Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay / J. Sawai, T. Yoshikawa // Journal of Applied Microbiology.- 2004. - Vol. 96, Issue 4. -P. 803-809.

2. Takenori Nakayama. Kobe Steel's antibacterial coating improves fish yield at commercial fish farms: materials research laboratory Kobe Steel. - Токуо, 2007.

3. Пат. 91878 Україна, МКІ⁶ С03С 8/08, С23, D5/00. Неорганічний порошок на основі фосфату кальцію для одержання антибактеріального скло-емалевого покриття / Саввова О. В., Брагіна Л. Л., Соболев Н. П., Васютин Ф. А., Бабіч О. В.; заявник і патентовласник НТУ "ХПІ". - № а 200806236; заявл. 12.05.2008; опубл. 10.09.2010. Бюл. № 17.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

Біоцидний неорганічний порошок на основі фосфату цинку, який **відрізняється** тим, що додатково містить титанат цинку при співвідношенні $Zn_3(PO_4)_2:Zn_2TiO_4 = k:m$, де $k = 1, m = 1, 2, 3$.

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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