



УКРАЇНА

(19) UA (11) 91154 (13) C2

(51) МПК (2009)
C01B 39/00
A01N 25/10
C08F 16/00
C07C 239/00
C08F 8/44 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАПОВНЮВАЧА-АНТИСЕПТИКА

1

(21) а200904874
(22) 18.05.2009
(24) 25.06.2010
(46) 25.06.2010, Бюл.№ 12, 2010 р.
(72) ГРИГОРЕНКО ОЛЕКСАНДР ВАСИЛЬОВИЧ,
АВРАМЕНКО ВЯЧЕСЛАВ ЛЕОНІДОВИЧ
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"
(56) UA, 77318, C2, 15.11.2006
US, 20010048916, A1, 06.12.2001
US, 4222922, A, 16.09.1980
EP, 0063329, A1, 27.10.1982

2

WO, 2006081617, A1, 10.08.2006
JP, 52003689, A, 12.01.1977
(57) Спосіб одержання наповнювача-антисептика, що включає іммобілізацію солі четвертинної амонієвої основи на поверхню наповнювача, відділення наповнювача від розчину солі четвертинної амонієвої основи, сушку і подрібнення наповнювача, який **відрізняється** тим, що іммобілізацію солі четвертинної амонієвої основи на поверхню наповнювача ведуть шляхом адсорбції з водного розчину полівінілового спирту та солі четвертинної амонієвої основи.

Винахід відноситься до технології пластичних мас і може бути використаний для пригнічення життєдіяльності цвілевих грибів і мікроорганізмів в полімерних композиційних матеріалах (пластичні маси, лакофарбові матеріали, клеї, герметики та ін.).

Відомо, що руйнування пластичних мас під впливом біологічних агентів (цвіль та інші мікроорганізми) є різновидом їх деструкції. Об'єктом деструкції можуть бути як самі природні і синтетичні полімери, так і доданки до них - пластифікатори, наповнювачі, стабілізатори, тобто всі ті компоненти, які можуть бути для мікроорганізмів джерелом вуглецю, азоту і інших біогенних елементів.

Біологічна деструкція призводить до погіршення механічних і експлуатаційних властивостей виробів з полімерних композиційних матеріалів, їх руйнуванню, погіршенню зовнішнього вигляду та ін.

Розвитку мікроорганізмів сприяє підвищена вологість експлуатаційного середовища (тропічний клімат, шахти, теплиці, вологий ґрунт та ін.).

Тому захист полімерів і полімерних композиційних матеріалів від біологічних ушкоджень є ду-

же важливою нагальною технічною проблемою, оскільки дозволяє підвищити надійність і довготривалість полімерних матеріалів і виробів з них.

Роботи в цьому напрямку ведуться або шляхом підвищення біологічної стійкості самих полімерів, або компонентів, які входять до їх складу (пластифікатори, стабілізатори, наповнювачі).

Відомі способи отримання наповнювачів-антисептиків на основі синтетичних алюмосилікатів (цеолітів):

- шляхом проведення іонообмінної реакції на цеоліті з метою прищеплення іонів срібла з водного розчину солей срібла з подальшим відділенням цеоліту від розчину та сушкою отриманого наповнювача [1];

- шляхом проведення іонообмінної реакції на цеоліті з метою прищеплення іонів, які мають антисептичні властивості (амонію, срібла, міді, цинку, ртуті, олова, свинцю, вісмуту та ін.), з їх водних розчинів з подальшим відділенням цеоліту від розчину та сушкою отриманого наповнювача [2].

Отримані таким чином наповнювачі дозволяють підвищити біологічну стійкість полімерного

(13) C2

(11) 91154

(19) UA

композиційного матеріалу, але їм притаманні такі недоліки:

- в процесі іонного обміну можливе утворення оксидної плівки на поверхні часток наповнювача, що утруднює вихід антисептичних іонів [1].

- недостатня фіксація іонів металів, що призводить до їх вилугування і, як наслідок, зниження антисептичної дії [1, 2];

Відомий також спосіб отримання наповнювача-антисептика на основі синтетичного алюмосилікату (цеоліту), який є найбільш близьким до заявляемого за суттю. [3]

Спосіб-прототип включає:

- обробку наповнювача розчином луги (NaOH);
- відокремлення розчину луги від наповнювача;

- іммобілізацію антисептика - солі четвертинної амонієвої основи на поверхню наповнювача шляхом реакції іонного обміну;

- відділення наповнювача від розчину солі четвертинної амонієвої основи;

- сушку отриманого наповнювача;

- подрібнення отриманого наповнювача.

Спосіб-прототип дозволяє отримати наповнювач-антисептик, але йому притаманні такі недоліки:

- низька антимікробна активність наповнювача-антисептика;

- складність способу отримання.

Низька антимікробна активність наповнювача обумовлена недостатньо міцною фіксацією солі четвертинної амонієвої основи на поверхні наповнювача за рахунок іонної взаємодії, а також невеликою кількістю солі четвертинної амонієвої основи, іммобілізованої на поверхню наповнювача із-за стеричних перепон, які спричинені відносно великими розмірами молекул солі четвертинної амонієвої основи.

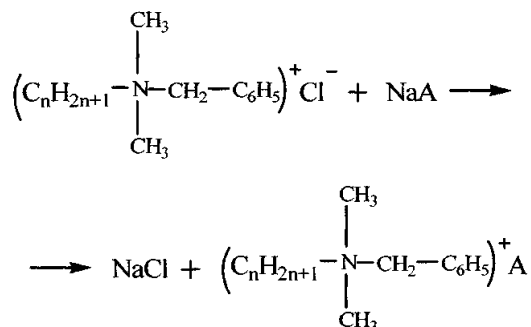
Складність способу отримання обумовлена необхідністю проведення додаткових операцій - приготування розчину луги (NaOH), попередня обробка наповнювача цим розчином, відокремлення розчину від наповнювача.

Задачею запропонованого винаходу є підвищення антимікробної активності наповнювача і спрощення способу його отримання.

Поставлена задача досягається тим, що в способі отримання наповнювача-антисептика, який включає іммобілізацію солі четвертинної амонієвої основи на поверхню наповнювача, відділення наповнювача від розчину солі четвертинної амонієвої основи, сушку і подрібнення наповнювача, іммобілізацію солі четвертинної амонієвої основи на поверхню наповнювача ведуть шляхом адсорбції з водного розчину полівінілового спирту (ПВС).

Принциповими відмінностями запропонованого способу отримання наповнювача-антисептика є те, що іммобілізацію антисептика на поверхню наповнювача ведуть не шляхом хімічної реакції іонного обміну, як у відомому способі, а шляхом адсорбції антисептика на поверхню наповнювача з водного розчину полімера-носія, яким є полівініловий спирт.

При цьому, адсорбційна взаємодія наповнювача з антисептиком відбувається як за рахунок іонного обміну:



так і за рахунок утворення на поверхні часток наповнювача (цеоліту) шару полівінілового спирту, в якому знаходиться сіль четвертинної амонієвої основи за рахунок міжмолекулярної взаємодії. При цьому на поверхню наповнювача іммобілізується значно більше солі четвертинної амонієвої основи і, крім цього, відбувається більш міцніше закріплення молекул антисептика на поверхні наповнювача не тільки в центрах іонного обміну, а й по всій поверхні за рахунок утворення на поверхні наповнювача плівки з полімера-носія полівінілового спирту, в якому диспергований антисептик. Завдяки цим процесам при експлуатації наповнювача-антисептика забезпечується його пролонгована дія. В сукупності ці суттєві відміни забезпечують підвищену антимікробну активність наповнювача. З іншого боку в запропонованому способі відпадає необхідність проведення додаткових операцій приготування розчину луги (NaOH), попередньої обробки наповнювача цим розчином і відокремлення його від наповнювача, що суттєво спрощує спосіб отримання наповнювача-антисептика.

Для отримання наповнювача-антисептика використовували наступні вихідні речовини:

Наповнювач - синтетичний алюмосилікат (цеоліт) загальної формули $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ (тип NaA)	ТУ 38.1011366-94;
Спирт полівініловий марки 16/1	ГОСТ 10779-78;
Антисептик алкїлдиметилбензиламоній хлорид	ТУ 9392-003-48482528-99;
Вода дистильована	ГОСТ 6709.

Спосіб-винахід здійснюють в такій послідовності:

В скляній, металевій або емальованій ємності готують 2%-вий розчин полівінілового спирту, для чого в неї завантажують 98 мас. ч. дистильованої води і 2 мас. ч. полівінілового спирту. При постійному перемішуванні суміш нагрівають до 90-95°C і витримують до повного розчинення полівінілового спирту (1,5-2 години).

В охолоджений до 20°C розчин полівінілового спирту завантажують 10 мас. ч. наповнювача і 1-10 мас. ч. солі четвертинної амонієвої основи (для ілюстрації антимікробної активності з розчинів різних концентрацій четвертинної амонієвої основи) і перемішують при кімнатній температурі до досягнення сорбційної рівноваги (12-24 год.). Після цього

го наповнювач відділяють від розчину фільтрацією і сушать при 50°C на протязі 3-4 годин, після чого подрібнюють. Отриманий таким чином наповнювач випробовують на антимікробну активність.

Антимікробну активність наповнювача-антисептика визначали загальноприйнятим методом двократних серійних розведень.

Одночасно за цією ж методикою визначали антимікробну активність наповнювача, отриманого за способом-прототипом.

Визначали мінімальні пригнічуючі концентрації (МПК, або МБ_{ст}К - мінімальна бактеріостатична концентрація) і мінімальні бактерицидні концентрації (МБК, або МБ_цК) для ряду штамів мікроорганізмів та грибів роду Кандіда.

Як тест-штами використовували еталонні штами з американської типової колекції культур мікроорганізмів: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Proteus vulgaris* ATCC 4636, а також *Bacillus anthracoides* 1312.

Для визначення фунгістатичної (МФ_{ст}К) та фунгіцидної (МФ_цК) активності використовували штам *Candida albicans* ATCC 885-653. Мікробне навантаження для всіх мікроорганізмів складало 5·10⁵ КУО на 1 мл середовища, де КУО - колонієутворююча одиниця.

Зразки наповнювачів поміщали у водне середовище (на 1г наповнювача 10 мл води) і витримували 1 і 24 години. Після витримки на аналіз відбирали надосадкову рідину.

Розрахунок концентрації при розведенні проводили на 1г наповнювача, тобто вважали, що концентрація антисептика в 1г наповнювача дорівнювала 1г.

Результати порівняльних випробувань запропонованого і відомого (прототип) наповнювачів-антисептиків наведені в таблиці 1 і таблиці 2.

З даних порівняльних випробувань, наведених в табл. 1 і 2 видно, що антимікробна активність наповнювача-антисептика, отриманого запропонованим способом значно вище антимікробної активності наповнювача-антисептика, отриманого за способом-прототипом.

Техніко-економічними перевагами запропонованого способу отримання наповнювача-антисептика в порівнянні з відомими способами являються:

- підвищена антимікробна активність наповнювача;
- спрощення способу отримання наповнювача;
- підвищена міцність фіксації антисептика на поверхні наповнювача;
- довготривкість дії антисептика, іммобілізованого на поверхню наповнювача.

Таблиця 1

Антимікробна активність надосадкової рідини після витримки наповнювачів-антисептиків протягом 1 години у водному середовищі

Концентрація солі четвертинної амонієвої основи в розчині ПВС при модифікації цеоліту	Антимікробна активність, мг/мл											
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923		<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922		<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853		<i>Proteus vulgaris</i> ATCC 4636		<i>Bacillus anthracoides</i> 1312		<i>Candida albicans</i> ATCC 885-653	
	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МФ _{ст} К	МФ _ц К
Вихідний (не модифікований) цеоліт	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0
1%	62,5	62,5	31,25	62,5	31,25	62,5	125,0	125,0	31,25	31,25	31,25	31,25
3%	31,25	62,5	31,25	31,25	31,25	62,5	125,0	125,0	31,25	62,5	31,25	31,25
5%	31,25	62,5	31,25	31,25	62,5	125,0	125,0	125,0	62,5	62,5	62,5	62,5
7%	31,25	62,5	31,25	62,5	125,0	250,0	125,0	125,0	31,25	31,25	125,0	125,0
10%	31,25	125,0	31,25	62,5	125,0	250,0	125,0	125,0	62,5	125,0	125,0	125,0
За прототипом	125,0	250,0	62,5	125,0	250,0	500,0	250,0	250,0	125,0	250,0	250,0	250,0

Таблиця 2

Антимікробна активність надосадкової рідини після витримки наповнювачів-антисептиків протягом 24 годин у водному середовищі

Концентрація солі четвертинної амонієвої основи в розчині ПВС при модифікації цеоліту	Антимікробна активність, мг/мл											
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923		<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922		<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853		<i>Proteus vulgaris</i> ATCC 4636		<i>Bacillus anthracoides</i> 1312		<i>Candida albicans</i> ATCC 885-653	
	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МБ _{ст} К	МБ _ц К	МФ _{ст} К	МФ _ц К
Вихідний (не модифікований) цеоліт	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0
1%	31,25	31,25	15,62	31,25	15,62	31,25	62,5	62,5	15,62	31,25	15,62	15,62
3%	15,62	31,25	15,62	15,62	15,62	31,25	31,25	31,25	15,62	31,25	15,62	15,62
5%	15,62	31,25	15,62	15,62	15,62	62,5	31,25	31,25	31,25	62,5	15,62	15,62
7%	15,62	62,5	15,62	15,62	31,25	62,5	62,5	62,5	31,25	31,25	62,5	62,5
10%	31,25	62,5	15,62	31,25	62,5	125,0	62,5	62,5	31,25	62,5	62,5	62,5
За прототипом	62,5	125,0	31,25	62,5	125,0	250,0	125,0	125,0	62,5	125,0	125,0	125,0

Апробація запропонованого винаходу здійснена в Інституті мікробіології та імунології ім. І.І. Мечникова АМН України (м. Харків).
Джерела інформації:

1. Пат. №4911898, США, МПК С01В33/28, 1990.
2. Пат. №4938958, США, МПК А61К31/74, 1990.
3. Пат. №4214025, Японія, МПК А01N25/08, С01В39/04, 1992.