



УКРАЇНА

(19) UA (11) 91878 (13) C2
(51) МПК (2009)
C03C 8/00
C03C 8/02 (2006.01)
C03C 8/08 (2006.01)
C23D 5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) НЕОРГАНІЧНИЙ ПОРОШОК НА ОСНОВІ ФОСФАТУ КАЛЬЦІЮ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АНТИБАКТЕРІАЛЬНОГО СКЛОЕМАЛЕВОГО ПОКРИТТЯ

1

2

(21) a200806236

(22) 12.05.2008

(24) 10.09.2010

(46) 10.09.2010, Бюл.№ 17, 2010 р.

(72) САВВОВА ОКСАНА ВІКТОРІВНА, БРАГІНА ЛЮДМИЛА ЛАЗАРІВНА, СОБОЛЬ НАТАЛІЯ ПЕТРІВНА, ВАСЮТІН ФЕДІР АНДРІЙОВИЧ, БАБІЧ ОЛЕНА ВІКТОРІВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) US 6303183 B1, 16.10.2001

CN 1843995 A, 11.10.2006

CN 1389436 A, 08.01.2003

JP 2000095625 A, 04.04.2000

JP 8333135 A, 17.12.1996

US 20050158400 A1, 21.07.2005

Wilczynski Mike. Антимикробные фарфоровые эмали. Anti-microbial porcelain enamels, Vitreous Enameller. - 2004. - 55, № 3. - С. 94-96

(57) Неорганічний порошок на основі фосфату кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ для одержання антибактеріального склоемалевого покриття, який відрізняється тим, що він додатково містить фосфат цинку $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ або фосфат міді $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, або їх суміш, при наступному співвідношенні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 = k : m : n$, де $k = 1$, m та $n = 0, 1, 2, 3$.

Запропонований винахід відноситься до складів неорганічних порошоків на основі фосфатів кальцію, міді та цинку і може бути використаний у якості бактерицидного агенту при виготовленні склоемалевих виробів побутового та санітарно-технічного призначення.

Актуальність забезпечення надійного довгострокового антибактеріального захисту об'єктів життєдіяльності людини визначається необхідністю підвищення якості життя, зростанням епідемій різної етіології, зокрема SARS та пташиного грипу, що забирають щорічно тисячі людей, а також незадовільним станом відомих рішень щодо боротьби з розмноженням хвороботворних бактерій в приміщеннях та обладнанні.

З врахуванням поширення епідемій різної етіології антибактеріального захисту потребують місця громадського користування - лікарні (операційні та реанімаційні блоки, пологові й інфекційні відділення, медичні та фармацевтичні лабораторії), громадські їдальні (харчоблоки, холодильне устаткування, ємності для зберігання і підігріву води, санітарно-технічне обладнання), метро (личкуван-

ня стін емальованими архітектурно-будівельними деталями), тощо.

В основу створення антибактеріальних матеріалів покладена ідея поєднання поліфункціональних матеріалів та покриттів на їх основі з бактерицидною дією катіонів Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{4+} та ін.

Методом вирішення цієї фундаментальної задачі одержання антибактеріальних склоемалевих покриттів є введення в матрицю бактерицидних нанопорошків.

Так, у якості неорганічного антимікробного агенту в керамічних матеріалах використовується композиційний нанопорошок на основі срібла та фосфату циркону [1]. Антимікробний агент характеризується високою бактерицидною дією до широкого спектру патогенних бактерій, має високу хімічну стійкість та термостійкість. Однак, його використання як бактерицидного наповнювача при одержанні антибактеріальних склоемалевих покриттів не є ефективним, оскільки значно підвищується температура випалу склоемалевого покриття. Окрім цього введення даного компонента призведе до зниження ТКЛР, що може негативно

(13) C2

(11) 91878

(19) UA

вплинути на теплофізичні властивості склоемалевого покриття.

Відомий антибактеріальний композиційний нанопорошок, що вміщує іони Cu^{2+} та Zn^{2+} , який використовується в ендопротезуванні при одержанні біоактивних стекел та покриттів на їх основі з метою взаємодії з метаболізмом бактерій і нейтралізації їх ферментів [2]. Даний порошок характеризується високою біосумісністю, однак має невисоку бактерицидну дію і не може протидіяти таким мікробам, як *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae* та іншим стійким хвороботворним бактеріям.

Найбільш близьким за технічною сутністю є антибактеріальний керамічний порошок на основі фосфату кальцію, який використовується при одержанні антибактеріальних склоемалевих покриттів. Синтезований матеріал має структуру на основі фосфату кальцію з катіонами Ag^+ [3]. Бактерицидний порошок характеризується високою антибактеріальною активністю, однак є економічно неефективним, оскільки значно підвищує вартість склоемалевого покриття.

В основу винаходу покладено завдання - розробити склад неорганічний порошок для одержання антибактеріального склоемалевого покриття з високою бактерицидною дією при незначному підвищенні собівартості покриття.

З врахування сучасних тенденцій, щодо зниження вартості продукції та підвищення її конкурентоспроможності, найбільш ефективними при одержанні антибактеріальних склоемалевих покриттів є антибактеріальний неорганічний порошок на основі фосфатів кальцію з катіонами бактерицидних металів Cu^{2+} та Zn^{2+} . Структура фосфатів кальцію використовується як переносник вищенаведених катіонів металів.

Механізм дії іонів бактерицидних металів на бактерії полягає у поступовому вивільненні з покриття іонів металів й переходу їх у поверхневу плівку вологи, у якій перебувають мікроорганізми. Іони спричиняють видалення мембрани між цитоплазмою та стінкою клітини, що призводить до появи видимого проміжку між двома складовими клітини. Руїнування мікроорганізмів відбувається у результаті утворення вільних іонів, які поглинаються на поверхні клітини й вступають у реакцію з групами SH ферментів і протеїнами. У результаті протеїни руйнуються.

Бактерицидні порошки були одержані на основі фосфатів Zn^{2+} , Cu^{2+} шляхом методу хімічного осадження. Розчин Na_3PO_4 при інтенсивному перемішуванні додавали до розчину CaCl_2 , CuSO_4 або ZnSO_4 , кількість якого в 1,5 рази перебільшує рівень, необхідний для заміни Na^+ на Ca , Cu^{2+} або Zn^{2+} .

Осади, одержані в результаті обмінної реакції дифосфату натрію та сульфатів бактерицидних металів, представляють собою в'язку гелеподібну масу перламутрово-білого або перламутрово-голубого кольору. При промиванні гарячою водою осад частково розпадається і розчиняється. Відмита від сульфатів речовина при кімнатній температурі поступово розшаровується з утворенням

прозорого гелю та шару рідини над ним. Розшарування відбувається внаслідок виділення надлишкової вологи, залученої у ході осадження. При подальшому перебуванні на повітрі утворений гель продовжує втрачати воду за рахунок випару.

За даними диференціально-термічного та рентгенофазового аналізу встановлено, що синтезовані порошки мають структуру дифосфатів Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , що є необхідною умовою при синтезі антибактеріальних склоемалевих покриттів. Після термообробки не спостерігається якісних змін структури синтезованих порошків.

Для досягнення високих антибактеріальних властивостей при одержанні антибактеріального неорганічного порошку необхідним є одночасне поєднання бактерицидної дії фосфатів кальцію, міді та цинку при співвідношенні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 = k : m : n$, де $k = 1$, m та $n = 0,1,2,3$.

Антибактеріальний ефект порошків оцінювали шляхом введення бактерицидного наповнювача - композиції $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ у титанову склоемалеву фриту ЕСП-117.

Емалевий шлікер з одержаної композиції склоемалевої фрити та бактерицидного наповнювача наносили на попередньо заґрунтований металевий субстрат і випалювали при температурі 820°C . Емальовані пластини було простерилізовано при 200°C на протязі 2 годин в автоклаві. Колонії *Escherichia coli* були вирощені бульйоні при 37°C . Розчинені бактерії разом з розчином були поміщені на дно чашок Petri, таким чином щоб шар бактерій знаходився у тісному контакті з емальованою пластиною. Антибактеріальна активність емальованої поверхні визначалася як ступінь скорочення росту бактерій на ній.

Високий рівень антибактеріальної активності спостерігається в складах композиційних склоемалевих покриттів з вмістом антибактеріального неорганічного порошку від 1 до 5 мас.% АНП 1, АНП 3, АНП 6 (табл.). Найвищою антибактеріальною активністю характеризується композиційне склоемалевих покриття на основі фрити ЕСП-117 з додаванням антибактеріального неорганічного порошку АНП 7 при співвідношенні фосфатів кальцію, фосфатів цинку та міді в ньому 1:3:1.

Реалізація винаходу в промисловості дозволить отримувати якісне антибактеріальне склоемалеве покриття без використання дефіцитної та багатокosztовної сировини при значному зниженні собівартості продукції.

Джерела інформації

1. Yoshikawa T., Sawai J. Silver zirconium phosphate-containing antibacterial agents // *China Price*. - 2004. - Vol. 96, Issue 4. - P. 803-809.
2. Antibacterial effect and the mechanism of Cu^{2+} , Zn^{2+} bearing nano-hydroxyapatite // *Journal of Inorganic Materials*. - 2006. - №1. - P. 128-132.
3. Dogan A., Genser A., Peksen C Calcium phosphate based antibacterial ceramic powder containing enamel / *The 20th International Enameller Congress, Istanbul-Turkey, 15-19 May, 2005*. - S.239-244.

Таблиця 1

	Маркировка неорганічного порошку						
	АНП1	АНП2	АНП3	АНП4	АНП5	АНП6	АНП7
Співвідношення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	1:1:0	1:0:1	1:1:1	1:1:2	1:1:3	1:2:1	1:3:1
Антибактеріальний ефект скло-емалевого покриття	++	+	++	+	+	++	+++