



(51) МПК
D06M 15/643 (2006.01)
C09D 5/46 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013150917, 16.04.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 16.04.2012

Дата регистрации:
 10.10.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 15.04.2011 US 61/476,233;
 24.05.2011 US 61/489,630

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2015 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 10.10.2017 Бюл. № 28

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 15.11.2013

(86) Заявка РСТ:
 US 2012/033844 (16.04.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2012/142621 (18.10.2012)

Адрес для переписки:
 119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж
 3, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Дементьеву
 Владимиру Николаевичу

(72) Автор(ы):

**ГРОССМЭН Крейг (US),
 НГО Май (US),
 ВАЙСОКИ Рональд (US)**

(73) Патентообладатель(и):

ЭЛЛАЙД БАЙОСАЙНС, ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: EP 0923988 A1, 23.06.1999. US
 7763565 B2, 27.06.2010. US 2009298967 A1,
 03.12.2009. US 6037289 A1, 14.03.2000. RU
 2320626 C2, 27.03.2008.

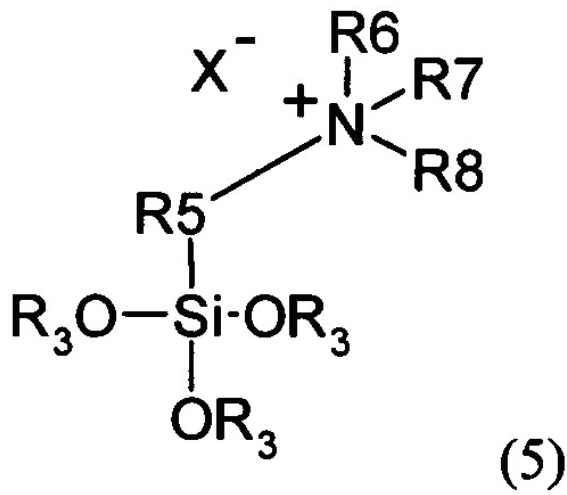
**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ САМООЧИЩАЮЩЕГОСЯ ПОКРЫТИЯ И ИЗГОТОВЛЕННОЕ
 ЭТИМ СПОСОБОМ ПОКРЫТИЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения
 самодезинфицирующей поверхности. Способ
 включает (а) покрытие поверхности частично или
 полностью смесью, содержащей соединение (5):

RU 2 632 822 C2

RU 2 632 822 C2



где R³ означает алкил, R⁵ выбран из группы, состоящей из алкила и оксиалкила, R⁶, R⁷ и R⁸ выбраны из группы, состоящей из алкила, алкенила, фенила и бензила, X⁻ выбран из группы, состоящей из хлорида, бромида и иодида; и (б) последующее покрытие поверхности частично или полностью TiO₂. Покрытая поверхность обладает самодезинфицирующими свойствами. 11 з.п. ф-лы, 6 ил., 5 табл., 3 пр.

R U
2 6 3 2 8 2 2
2 2 8 2 2
2 2 C 2

R U
2 6 3 2 8 2 2
C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
D06M 15/643 (2006.01)
C09D 5/46 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013150917, 16.04.2012

(24) Effective date for property rights:
16.04.2012

Registration date:
10.10.2017

Priority:

(30) Convention priority:
15.04.2011 US 61/476,233;
24.05.2011 US 61/489,630

(43) Application published: 20.05.2015 Bull. № 14

(45) Date of publication: 10.10.2017 Bull. № 28

(85) Commencement of national phase: 15.11.2013

(86) PCT application:
US 2012/033844 (16.04.2012)

(87) PCT publication:
WO 2012/142621 (18.10.2012)

Mail address:
119019, Moskva, Gogolevskij bulvar, 11, etazh 3,
"Goulingz Interneshnl Ink.", Dementevu Vladimiru
Nikolaevichu

(72) Inventor(s):
GROSSMEN Krejg (US),
NGO Maj (US),
VAJSOKI Ronald (US)

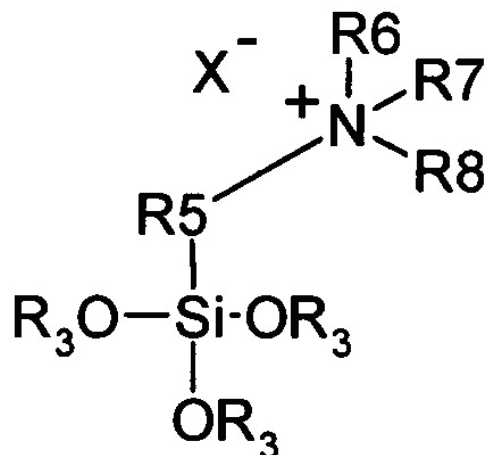
(73) Proprietor(s):
ELLAJD BAJOSAJNS, INK. (US)

(54) **METHOD FOR SELF-CLEANING COATING PRODUCTION, AND COATING MANUFACTURED BY THIS METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes (a) partial or full surface coating by a mixture containing compound (5):



(5)

C 2
2 2
2 8
2 2
2 8
2 2
2 6
2 3
2 9
2 2
R U

R U
2 6
3 2
8 2
2 2
C 2

where R^3 is alkyl, R^5 is selected from the group consisting of alkyl and hydroxyalkyl, R^6 , R^7 and R^8 are selected from the group consisting of alkyl, alkenyl, phenyl and benzyl, X is selected from the group

consisting of chloride, bromide and iodide; and (b) subsequent partial or full surface coating by TiO_2 .

EFFECT: coated surface has self-disinfecting properties.

12 cl, 6 dwg, 5 tbl 3 ex

R U 2 6 3 2 8 2 2 C 2

R U 2 6 3 2 8 2 2 C 2

Область техники

Варианты данного изобретения, в общем, относятся к химической композиции и к способу получения самодезинфицирующей поверхности. Согласно некоторым вариантам данного изобретения химическая композиция содержит фотокатализатор. Согласно некоторым вариантам фотокатализатор представляет собой оксид титана. Согласно некоторым вариантам химическая композиция наносится путем электростатического осаждения с получением пленки, образованной из оксида титана.

Уровень техники

Оксид титана (например, TiO_2) представляет собой нетоксичное вещество, которое широко применяется в составе красок, при изготовлении бумаги, пластиков и зубных паст. Из уровня техники известно, что гидроксид щелочного металла может быть добавлен к водному раствору соли титана для получения аморфного золя перекиси титана. Золь перекиси титана может реагировать с водным раствором перекиси водорода с получением золя аморфной перекиси титана, который затем нагревают до высоких температур для получения оксида титана в анатазной модификации.

Применяемые в настоящее время способы изготовления листов, покрытий или пленок, содержащих оксид титана, требуют, чтобы частицы оксида титана спекались при высоких температурах (например, от 200 до 400 градусов Цельсия) для того, чтобы прочно закрепить оксид титана на носителе. При применении известных из уровня техники способов оксид титана осаждается на носителе и затем спекается при примерно 200-400 градусах Цельсия для закрепления соединения на носителе. Необходимость использования таких высоких температур для обработки оксида титана ограничивает его применение, например применение оксида титана распространителями и потребителями для образования самодезинфицирующей поверхности.

Соответственно, будет предпочтительно создать и применить новые способы получения листов, покрытий или пленок с использованием оксида титана.

Краткое описание рисунков

Данное изобретение будет более понятным после ознакомления со следующим подробным описанием в сочетании с рисунками, на которых для указания похожих элементов применяются одинаковые обозначения.

На Фигуре 1 показан один вариант устройства для электростатического распыления.

На Фигуре 2А показан другой вариант устройства для электростатического распыления.

На Фигуре 2В показано устройство для электростатического распыления, изображенное на Фигуре 2А, содержащее также источник окисляющегося пигмента.

На Фигуре 3 показано изображение покрытия на стеклянной поверхности под атомно-силовым микроскопом с щелью 50 мк, при этом это покрытие было получено на основе композиции и способа Заявителей.

На Фигуре 4 показано оптическое изображение покрытия на стеклянной поверхности, при этом это покрытие было получено на основе композиции и способа Заявителей, с применением геометрии пропускания с объективом 10X.

На Фигуре 5 показан график интенсивности флуоресценции в зависимости от длины волны.

Подробное описание изобретения

Данное изобретение описано на примере предпочтительных вариантов со ссылкой на прилагаемые Фигуры, на которых одинаковые позиции указаны для тех же или похожих элементов. Ссылки по всему описанию на "один вариант", "вариант" и т.п. означают, что конкретные признаки, структура или свойство, описанные для этого

варианта, включены в описание по меньшей мере одного варианта согласно данному изобретению. Таким образом, наличие фраз "согласно одному варианту", "согласно варианту" и т.п. по всему описанию может относиться, но не обязательно, к этому же варианту.

5 Описанные признаки, структуры или характеристики по изобретению могут быть соединены любым подходящим способом в одном или более вариантах. В следующем ниже описании приводятся многочисленные конкретные детали для более полного понимания вариантов данного изобретения. Однако специалисту в данной области очевидно, что данное изобретение можно осуществить без применения одной или более
10 конкретных деталей или с использованием других способов, компонентов, материалов и т.д. В других случаях хорошо известные структуры, материалы операции не показаны на Фигурах или не описаны подробно, чтобы избежать загромождения описания вариантов данного изобретения.

Диоксид титана встречается в природе в виде хорошо известных минералов рутила, анатаза и брукита и дополнительно в виде двух модификаций высокого давления, моноклинной бадделеитоподобной формы и орторомбической α - PbO_2 -подобной формы, обе из которых были недавно обнаружены в метеоритном кратере Рис в Баварии. Самой распространенной формой является рутил, который также представляет собой самую стабильную форму. Анатаз и брукит оба превращаются в рутил при нагревании. Все
15 формы рутил, анатаз и брукит содержат шестикоординационный титан.

Диоксид титана имеет разные модификации - в дополнение к рутилу, анатазу и брукиту существуют три метастабильные формы, получаемые синтетическим путем (моноклинная, тетрагональная и орторомбическая), и формы высокого давления (α - PbO_2 -подобная, бадделеито-подобная и котуннито-подобная).

25 Процесс окисления состоит в потере электронов или повышении степени окисления молекулы, атома или иона. Вещества, которые обладают способностью окислять другие вещества, называются окислителями или окисляющими агентами. Говоря иначе, окислитель удаляет электроны из другого вещества и, таким образом, сам восстанавливается. И так как он "получает" электроны от другого вещества, он
30 называется также акцептором электронов.

В области химии фотокатализ представляет собой ускорение реакции в присутствии катализатора. При катализированном фотолизе свет поглощается адсорбированным субстратом. В случае фотогенерированного катализа фотокаталитическая активность (РСА) зависит от способности катализатора создавать пары электрон-дырка, которые
35 генерируют свободные радикалы (гидроксильные радикалы $\bullet\text{OH}$), способные подвергаться вторичным реакциям. Понимание этого процесса стало возможным после обнаружения электролиза воды при помощи диоксида титана. В коммерческом масштабе этот способ называется усовершенствованным способом окисления (Advanced Oxidation Process (AOP)). Существует несколько методов осуществления AOP's, которые могут,
40 но не обязательно, включать использование TiO_2 или даже применение УФ-света.

Обычно решающим фактором является получение и применение гидроксильного радикала.

Когда TiO_2 освещается светом с достаточной энергией, пары свободный электрон-дырка возбуждаются так, что дополнительные электроны проходят через запрещенную энергетическую зону в энергетическую зону проводимости ("CB"), пока дырки остаются в валентной энергетической зоне ("VB"). Возбужденные электроны затем могут быть использованы в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности TiO_2 .

Существуют многочисленные фазы TiO_2 . Например, рутильная фаза может возбуждаться видимым светом, но имеет высокую скорость рекомбинации зарядов; с другой стороны, анатаз обладает низкой скоростью рекомбинации, но может возбуждаться только УФ-светом. Таким образом, целесообразно получить гетерогенный (многофазный) фотокатализатор для повышения общей эффективности.

Некоторые кристаллические морфологические формы оксида титана обладают фотокаталитическими характеристиками при действии ультрафиолетового (УФ) света. Под действием УФ-света оксид титана образует пары свободный электрон-дырка, которые генерируют свободные радикалы (например, гидроксильные радикалы).

Степень фотокаталитической силы меняется в зависимости от вида оксида титана, например анатазный оксид титана (с размером частиц от примерно 5 до примерно 30 нм) является более сильным катализатором, чем рутильный оксид титана (с размером частиц от примерно 0.5 до примерно 1 мк). Следовательно, оксид титана может применяться в процессах стерилизации, санитарной профилактики и санации.

Согласно одному из вариантов данного изобретения композиция и способ Заявителей применяются для получения покрытия на основе оксида титана, включающего окисляющийся пигмент, в электростатическом распылителе, в результате, получается по существу однородное самодезинфицирующееся покрытие на поверхности.

Далее, рассмотрим Фигуры 1, 2А и 2В. Согласно одному из вариантов данного изобретения состав, содержащий TiO_2 и/или состав на основе предшественника TiO_2 в виде газообразного, жидкого продукта, аэрозоля и/или твердого вещества осаждали при комнатной температуре на поверхность 130.

Согласно показанным на Фигурах 1, 2А и 2В вариантам для получения практически непрерывного покрытия 140, содержащего оксид титана, применяли электростатическое или электродинамическое распылительное устройство. При применении электростатического распылительного устройства 100 атомизированные частицы 120 получают первый электрический заряд (показан положительно заряженный продукт), при этом отталкивая друг друга и равномерно распределяясь после того, как они выходят из разбрызгивающего сопла 110.

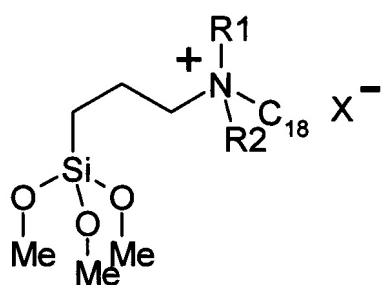
На Фигуре 2А показано распыление сжатым воздухом из ручного распылительного устройства 210 смеси 220, содержащей порошок TiO_2 . Субстрат 130 с покрытием содержит второй и противоположный заряд (показан отрицательно заряженный продукт) или он может быть заземлен. Порошок TiO_2 , который заряжен положительно, притягивается к субстрату. Противоположно заряженный субстрат притягивает частицы порошка TiO_2 , даже в защищенной задней части, с получением по существу однородного покрытия. Применение противоположных зарядов также увеличивает эффективность переноса и адгезию между частицами TiO_2 и субстратом. Согласно некоторым вариантам устройство для электростатического распыления может также работать под давлением для создания высокоскоростного потока воздуха, который облегчает перенос атомизированных частиц 120 к субстрату 130.

Согласно некоторым вариантам частицы TiO_2 заряжаются зарядами до напряжения, составляющего примерно 30-100 кВ, например, путем (а) создания прямого заряда, (б) создания трибо-заряда или (в) создания пост-атомизационного заряда. При создании прямого заряда электрод погружают в питательный резервуар или в лоток, включающий TiO_2 . При создании трибо-зарядов внутренняя поверхность цилиндрического устройства, находящаяся в контакте с TiO_2 , образует фрикционный электростатический заряд, по

мере того, как TiO_2 выдавливается через электростатическое распылительное устройство. При создании пост-атомизационного заряда электростатическое поле накладывается на TiO_2 ниже выходного сопла. Электростатическое поле может быть создано, например, путем электростатической индукции или создания электрической короны, или путем применения одного или более электродов (электродного кольца, сита или решетки).

Согласно некоторым вариантам в композиции и способе Заявителей используется TiO_2 в сочетании с органосилоаном, содержащим четвертичную аммониевую группу.

Согласно некоторым вариантам функционализированный силан представляет собой соединение 1, где R1 и R2 обозначают алкил и где X^- выбран из группы, состоящей из хлорида, бромиды и йодида. С применением этого варианта способа Заявителей требуемая поверхность покрыта, частично или полностью, смесью, содержащей компонент (1), и эта поверхность затем (в последующем) покрыта, частично или полностью, TiO_2 .



Следующие ниже примеры приведены для иллюстрации того, как специалисты в данной области могут осуществить и использовать данное изобретение. Однако эти примеры не ограничивают объем данного изобретения.

ПРИМЕР I

Образцы декоративного материала Formica¹ (¹Формика представляет собой декоративный материал, состоящий из нескольких слоев крафт-бумаги, пропитанной термореактивной меламиновой смолой, на поверхности которого имеется декоративный слой, пропитанный меламином, затем отпрессованный и отвержденный при нагревании для получения твердой износостойкой поверхности.) в виде прямоугольников со стороной 2 дюйма очищали при помощи мыла и воды и затем изопропилового спирта. Первая группа испытуемых образцов была обработана по способу Заявителя, когда на каждый образец вначале наносили покрытие электростатическим методом, используя водную смесь, содержащую 3.6 вес. % органосилоана формулы 1. Через пятнадцать (15 мин) на каждый из образцов в этой группе наносили покрытие, применяя водную 3 вес. % коллоидальную суспензию TiO_2 .

На образцы для испытаний во второй группе наносили покрытие электростатическим методом, используя водную 3 вес. % коллоидную суспензию TiO_2 . Образцы в третьей группе содержали покрытие, полученное электростатическим методом на основе водной смеси, содержащей 3.6 вес. % органосилоана формулы 1. Контрольные образцы для испытаний не содержали покрытия.

Образцы для испытаний с покрытиями затем оценивали в соответствии со стандартным методом испытаний ASTM E2149-10 Standard Test Method для определения антимикробной активности иммобилизованных антимикробных агентов в условиях динамического контакта, используя инокуляты метициллин-резистентных бактерий

Staphylococcus aureus ("MRSA").

В Таблице 1 для каждой четырех групп испытуемых образцов указаны исходный уровень MRSA, уровень MRSA через 3 ч, количество MRSA, оставшихся через три часа и LOG KILL.

ТАБЛИЦА 1

	Метод Заявителя	только TiO ₂ .	только органосилан	контрольные образцы
Первоначальный уровень MRSA	4.80E+07	1.90E+07	2.60E+07	3.00E+07
Уровень MRSA через 3 часа	2.50E +0.5	5.00E+0.5	3.20E+05	2.80E+06
Количество оставшихся бактерий в %	0.52	2.63	1.23	9.33
LOG KILL (уменьшение логарифма числа бактерий)	2.3	1.9	1.6	1.03

Данные, приведенные в Таблице 1, показывают, что применение покрытия только на основе органосилана на испытуемых образцах привела к увеличению уровня оставшихся через 3 ч MRSA в 2.4 раза по сравнению с образцами с двумя слоями покрытий на основе органосилана и TiO₂. Данные, приведенные в Таблице 1, показывают, что применение покрытия только на основе TiO₂ на испытуемых образцах привела к увеличению уровня оставшихся через 3 ч MRSA в 5.1 раза по сравнению с образцами с двумя слоями покрытий на основе органосилана и TiO₂. Таким образом, данные, приведенные в Таблице 1, показывают, что нанесение на испытуемые образцы первого слоя покрытия на основе органосилана с последующим нанесением слоя покрытия на основе TiO₂ было гораздо более эффективным, чем нанесение на испытуемые образцы покрытия или на основе только органосилана, или на основе только TiO₂.

ПРИМЕР II

Обычный путь передачи простуды, гриппа, диареи и других распространенных инфекций состоит в контактировании с поверхностью, загрязненной инфекционными микроорганизмами (патогенами). Загрязнение происходит при попадании на поверхность капель при кашле и во время чихания и при прикосновении к поверхностям грязными руками, загрязненными патогенами. Затем эти патогены переходят на руки следующего субъекта, который прикасается к той же поверхности и, когда он подносит свои руки к глазам, носу или ко рту, происходит возникновение инфекции.

Массовые транспортные системы создают среду, в которой ежедневно в общем пространстве ежедневно находится большое количество людей, которые соприкасаются с поверхностями в транспортных средствах. Недавнее исследование, проведенное в Соединенном Королевстве, показало, что происходит рост числа инфекций верхних дыхательных путей (простуды и гриппа) у людей, которые передвигались в автобусе или трамваях пять дней тому назад.

Применение дезинфицирующих агентов для обеззараживания поверхностей показало, что в школах количество пропусков занятий и заболеваний уменьшается. К сожалению, для того, чтобы обеззараживание было эффективным, поверхности нужно подвергать дезинфекции регулярно. В уровне техники не описаны способы, которые обеспечивают свойство остаточной дезинфекции. В противоположность известным способам способ

Заявителей приводит к появлению этого свойства и поэтому остается эффективным для уменьшения переноса патогенов, даже если поверхность снова была заражена.

В данном исследовании было охарактеризовано бактериальное заражение общественных автобусов в Калифорнийской транспортной системе, и для определения эффективности способа Заявителей для сведения к минимуму действия микробных заражений и запахов в публичном пространстве был проведен лабораторный анализ.

Были отобраны четырнадцать автобусов, которые разделили на две группы, одна группа была "экспериментальной" и состояла из семи автобусов, которые обрабатывали по способу Заявителей, а вторая группа из семи автобусов была "контрольной", в ней автобусы подвергали обычной обработке, применяемой для транспортных систем. Перед обеими обработками в обеих группах определяли наличия гетеротрофных бактерий для того, чтобы определить базовый профиль в каждом автобусе. Для каждого автобуса был записан четырехзначный код.

В каждом из четырнадцати автобусов образцы отбирали в пяти местах: на входных поручнях, на билетном аппарате, в кабине водителя, на внутренних поручнях и на спинках сидений. Образцы отбирали в конце рабочего дня после того, как автобус вернулся в депо, но до того, как автобусы мыли ночью подсобные рабочие. Образцы собирали губкой с держателем Spongestick (3M, St. Paul, MN), содержащей нейтрализующий раствор для нейтрализации любого дезинфицирующего агента, который может содержаться на участке, где отбирается образец. Образцы собирали на поверхности площадью 150 кв. см. на каждом выбранном участке в автобусе.

Все образцы помещали в отдельные пакеты, на которые наносили случайный численный код. Эту процедуру использовали для того, чтобы сотрудники в микробиологической лаборатории не знали, в каких автобусах были взяты образцы, то есть для того, чтобы эксперимент был слепым. Как только лаборатория получала результаты посевов, использовались коды для обозначения номеров соответствующих автобусов и участков в этих автобусах.

Количество гетеротрофных бактерий (НРС) определяли с использованием среды R2A (Difco, Sparks, MD) и метода распределения в чашках Петри. Образцы разбавляли при помощи физиологического раствора для анализа разведений. Все разведения анализировали в двух опытах. Чашки с агаровой средой затем инкубировали при комнатной температуре в течение пяти дней и подсчитывали количество полученных колоний.

Была создана база данных и все собранные данные наблюдений и лабораторные аналитические данные вводили в эту базу данных. Данные преобразовывали логарифмически и проводили дисперсионный анализ (ANOVA) этих данных для оценки связи между демографическими сведениями и характеристиками поверхностей и их использованием.

Для проведения ANOVA применяли полностью рандомизированную схему с областью недопустимых значений 5%, используя распределение F. Поскольку бактерии не распределены по нормальному закону (то есть кривая распределения является колоколообразной) используются логарифмически трансформированные данные.

Логарифмическое преобразование представляет собой превращение арифметического количества бактерий в десятичный логарифм (\log_{10}) (то есть $100=2$, $1,000=3$ и т.д.) Затем определяли геометрическую величину (среднюю).

После этой стадии определения исходных данных экспериментальную группу из семи автобусов обрабатывали по методу Заявителей. После истечения 30 дней тестировали автобусы в обеих группах (экспериментальной и контрольной) для оценки

эффективности испытанного способа.

Общее количество гетеротрофных бактерий на твердых поверхностях использовали как меру санитарной обработки поверхности в публичных местах и эффективности очистки и дезинфекции этих поверхностей. Количество бактерий на площади 150 кв. см на испытанной поверхности колебалось от 80 до 17,200,000. Среднее геометрическое количество бактерий в автобусах, использованных при проведении этого исследования, приведено в Таблице 2. Средние геометрические величины всегда меньше средних арифметических величин, так как они нормализуют высокие и низкие значения. Статистический анализ показал, что в количествах бактерий в автобусах, которые были выбраны для обработки, и тех количествах, которые не были обработаны в начале исследования (исходные данные), не было статистически значимого различия.

Таблица 2

Наличие бактерий в обработанных и необработанных автобусах в начале исследования

(День 0 – до обработки экспериментальных автобусов)

Параметр	Log ₁₀		Арифметич.	
	Обработ.*	Контроль	Обработ.	Контроль
Количество	35	35	35	35
Средн.	2.89	3.13	776	1,349
Ст. откл.	1.13	0.75	12.3	14.5

*автобусы, выбранные для обработки, перед обработкой

Данные, полученные через 30 дн и приведенные в Таблице 3А, показывают, что было статистически значимое различие ($p=0.005$), то есть 99.95% вероятности, которая представляет собой различие в геометрических величинах, определяющих количество бактерий в обработанных и необработанных автобусах. Количество бактерий в автобусах, в которых проводили обработку, было значительно меньше, чем в необработанных автобусах через 30 дн после обработки. В среднем на поверхностях в обработанных автобусах содержалось на 93% меньше бактерий, чем в необработанных автобусах.

Таблица 3А

Количество бактерий в обработанных и необработанных автобусах через 30 дн после обработки

Параметр	Log ₁₀		Арифметическое значение	
	Обработ.	Контроль	Обработ.	Контроль
Количество образцов	35	25*	35	25*
Среднее геометрическое	3.77	4.92	5.888	83.176
Стандартн. отклонение	1.69	1.58	48.9	38.0

*два автобуса в контрольной группе были исключены

Результаты, показанные в Таблице 3А, показывают значительное различие между бактериальной нагрузкой внутри обработанных и необработанных автобусов. За исключением входных поручней бактериальная нагрузка во всех обработанных местах

уменьшилась по сравнению с необработанными участками.

Концентрация бактерий на конкретных участках в обработанных и необработанных автобусах показана в Таблице 4 ниже. Самая большая разница в количестве бактерий между обработанными и необработанными автобусами наблюдалась в кабине водителя, где в обработанных автобусах было на 99.85% бактерий меньше. Это различие было статистически значимым ($p=0.007$).

Оказалось, что неупорядоченное изнашивание при контактном трении пассажиров о входные поручни привело к удалению покрытия Заявителей в этих местах. В Таблице 3В приведены экспериментальные данные за исключением данных для этого участка (входных поручней) как выпадающих значений.

Через 30 дней наблюдалась значительная разница ($p=0.001$, то есть вероятность того, что есть такая разница, равна 99.99%, что есть такая разница) (Таблица 3В) в средних геометрических значениях количеств бактерий в обработанных и необработанных автобусах. В среднем на испытанных поверхностях (за исключением входных поручней) в обработанных автобусах по сравнению с необработанными автобусами содержалось на 97% меньше бактерий.

Таблица 3 В

Количество бактерий в обработанных и необработанных автобусах через 30 дней после обработки (за исключением входных поручней)

Параметр	Log10		Арифметическое значение	
	Обработ.	Контроль	Обработ.	Контроль
Количество образцов	28	20*	28	20*
Среднее геометрическое	3.42	4.91	2.630	81.283
Стандартн. отклонение	1.48	1.52	30.2	33.1

*два автобуса в контрольной группе были исключены

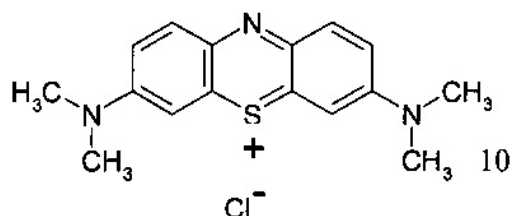
Таблица 4

Количество бактерий на конкретных выбранных участках в обработанных автобусах и необработанных автобусах

Участок	Обработ. автобус		Необработ. автобус		% уменьшения	P
	Log10	Арифметич.	Log10	Арифметич.		
Кабина водителя	2.91	812.8	5.56	363,078	99.8	0.007
Входные поручни	5.18	151,356	4.96	91,201	0	0.75
Спинки сидений	2.84	692.8	4.49	30,903	97.8	0.071
Внутренние поручни	3.36	2,291	4.25	17,783	87.1	0.222
Билетный аппарат	4.56	36,307	5.49	309,029	88.3	0.253

Описанный пример II показал, что в начале исследования не было статистически значимого различия между количествами бактерий в автобусах, отобранных для исследования. Этот пример II показал также, что концентрация бактерий была значительно меньше внутри обработанных автобусов, чем внутри необработанных автобусов через 30 дн после обработки. В среднем на испытанных поверхностях в обработанных автобусах по сравнению с поверхностями в необработанных автобусах содержалось на 97% бактерий меньше.

Согласно некоторым вариантам при осуществлении способа Заявителей использовали TiO_2 в сочетании с окисляющимся пигментом. Согласно некоторым вариантам окисляющийся пигмент представлял собой метиленовый голубой, соединение 10. TiO_2 осаждался на субстрате при помощи обычного устройства для распыления или при помощи электростатического устройства для распыления (оба устройства называются далее "устройство для распыления"). Части субстрата, содержащие покрытие из частиц TiO_2 , визуально показывают цвет окисляющегося пигмента. Например, части субстрата с покрытием из смеси частицы TiO_2 /метиленовый голубой были окрашены в голубой цвет.



В противоположность этому части субстрата, не содержавшие покрытия на основе частиц TiO_2 , не были окрашены. На эти части, не содержавшие покрытия, можно было нанести слой второго покрытия, для того, чтобы добиться более однородного осаждения частиц TiO_2 . Затем действие УФ-света на частицы TiO_2 привело к образованию свободных радикалов, которые окисляли окисляющийся пигмент. В результате на субстрате образовалось практически непрерывное покрытие на основе частиц оксида титана, это покрытие было прозрачным или было окрашено в белый цвет.

К TiO_2 может быть добавлен пигмент метиленовый голубой. Согласно некоторым вариантам метиленовый голубой добавляется непосредственно к порошку TiO_2 . В соответствии с другими вариантами метиленовый голубой подают в сопло устройства для распыления с помощью потока воздуха отдельно от воздушного потока, в котором подается порошок TiO_2 . Например, как показано на Фигуре 2В, при помощи ручного электростатического устройства для распыления 215 подается окисляющийся пигмент 230. Окисляющийся пигмент, такой как, например, метиленовый голубой, выгружается из устройства 215 в сочетании с порошком TiO_2 с образованием распыляемого потока 250, который содержит заряженные частицы TiO_2 и заряженные частицы метиленового голубого.

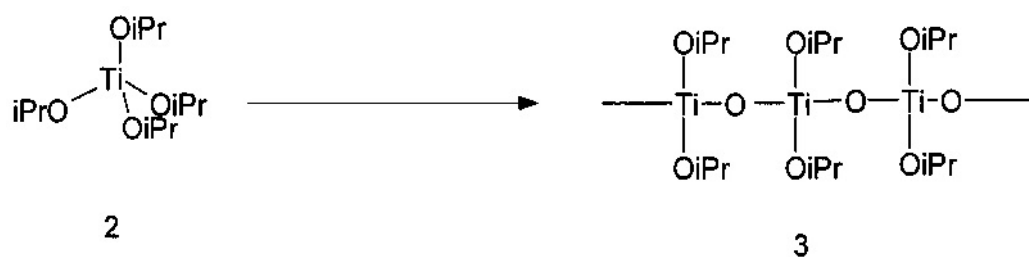
Разложение метиленового голубого после осаждения покрытия на основе TiO_2 осуществляется при взаимодействии с парой электрон-дырка (e^- -CB- h^+ +VB). См. публикацию Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, and Herrman J-M, Photocatalytic degradation pathway of Methylene Blue in water. Appl Catal B 31, 145-57 (2001), где приведена Схема I.

СХЕМА I

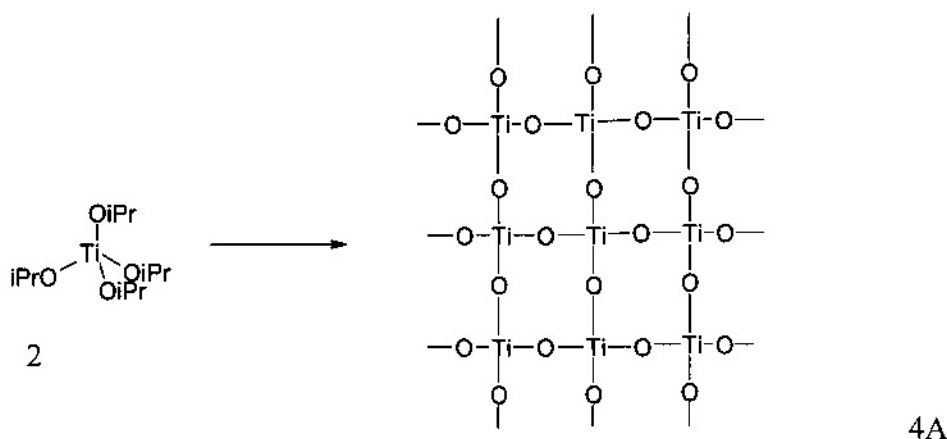
1. $TiO_2 + \text{фотон} \rightarrow e\text{-CB} + h + VB$
2. $O_2 (\text{адс.}) + e\text{-CB} \rightarrow O_2^{\bullet-}$
3. $(H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-)(\text{адс.}) + h + VB \rightarrow H^+ + \bullet OH$
4. $O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$
5. $2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$
6. $H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-$
7. Methylene Blue(адс.) + OH \rightarrow продукты разложения

На стадии (2) на Схеме I O_2 (адс.) поступает из окружающего O_2 , который находится в системе, и адсорбируется на поверхности TiO_2 . Пигмент метиленовый голубой находится в катионной форме, поэтому легко адсорбируется на отрицательно заряженных участках поверхности $h\text{-}TiO_2$, например, $Ti\text{-}O(-)$ и затем его атакуют очень активные группы $\bullet OH$, что приводит к деструкции молекулы метиленового голубого.

Различные варианты способа и композиции Заявителей приводят к получению предшественника исходного соединения алкоксида титана $(RO)_4Ti$ для получения покрытия на поверхности в присутствии фотокатализатора. Например, согласно некоторым вариантам способ Заявителей обеспечивает получение жидкого состава для покрытия с применением тетраизопропоксида титана 2 с последующим нанесением этого состава для покрытия на поверхность с образованием покрытия, которое содержит линейный полимер 3 на поверхности.



Согласно другим вариантам изобретения способ, разработанный Заявителями, позволяет получать жидкую композицию для покрытия с применением изопропоксида титана 2 и наносить этот раствор композиции для покрытия на поверхность с образованием покрытия, имеющего шероховатую структуру 4.

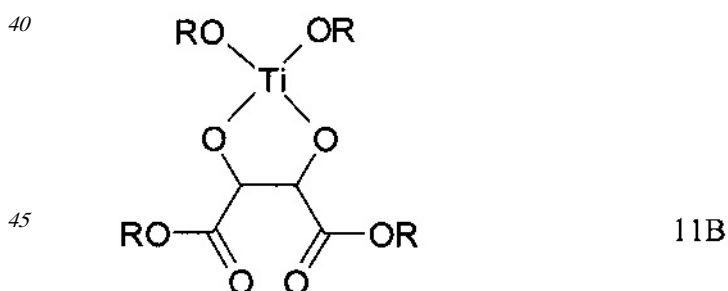
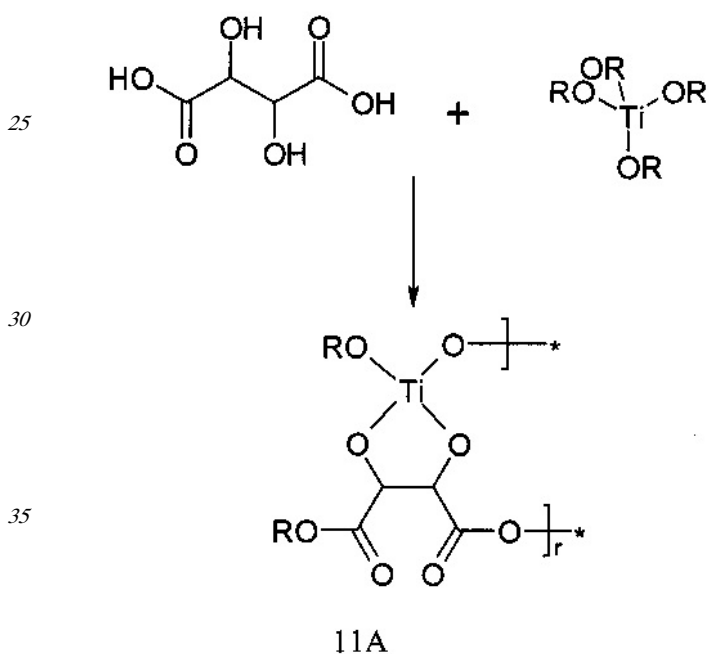


Нижеприведенный Пример III представлен для того, чтобы дополнительно показать специалистам в данной области техники, как получать и применять предмет изобретения. Этот пример не предполагается как ограничивающий, однако, он входит в объем изобретения.

ПРИМЕР III

В колбе Эрленмейера 9.0 грамм винной кислоты растворяли в 0.120 литра воды, получали 0.5-молярный раствор. Этот раствор перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. На следующий день раствор винной кислоты отфильтровывали
 5 через фильтровальную бумагу (Whatman #1), затем через фильтр 0.2 микрона PRFW для удаления твердых частиц. 25 мл профильтрованного 0.5 М раствора винной кислоты (0.01249 молей винной кислоты) помещали в круглодонную колбу и при перемешивании охлаждадали на льду. К раствору винной кислоты медленно, порциями (в виде аликвот) по 1 мл, прибавляли 3.69 грамм изопророксида титана (IV).

По окончании добавления изопророксида титана (IV) баню со льдом убирали. Реакционная смесь оставалась в виде раствора примерно в течение 10 минут, после чего раствор превратился в прозрачный гель, который постепенно становился непрозрачным (белым). Согласно некоторым вариантам осуществления, содержимое круглодонной колбы нагревали до комнатной температуры после извлечения из бани со льдом. Гель перемешивали при RT в течение ночи. Гелеобразный материал смешивали с водой или с изопропанолом и водой, а затем наносили его на стеклянную поверхность поливом с образованием покрытия. Согласно некоторым вариантам изобретения заявляемое покрытие, полученное в Примере II, содержит повторяющуюся структурную единицу 11A, где (r) означает число между 1 и около 10. Согласно некоторым вариантам
 10 изобретения заявляемое покрытие, полученное в Примере II, содержит аддукт винная кислота / изопророксид титана 11B.



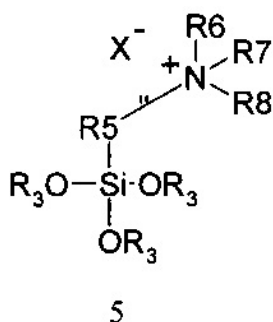
Согласно другим вариантам изобретения композиция, разработанная Заявителями,

содержит одну или более оксикислот, отличных от винной кислоты, в сочетании с TiO_2 . Согласно некоторым вариантам изобретения эти оксикислоты включают одну или более альфа-оксикислот, в том числе гликолевую кислоту, молочную кислоту, лимонную кислоту и/или миндальную кислоту. Согласно некоторым вариантам изобретения эти

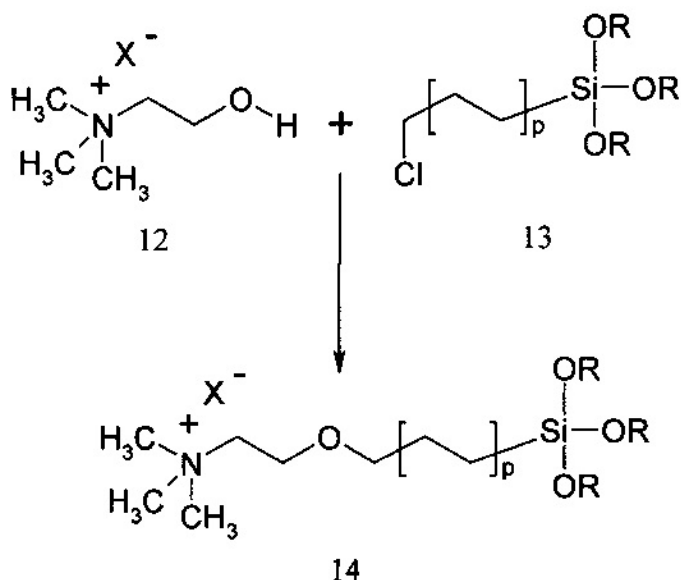
одна или более оксикислот включают одну или более бета-оксикислот, в том числе салициловую кислоту и/или бета-гидроксипропионовую кислоту.

На Фиг. 3 и 4 даны изображения покрытий, образующихся на стеклянной поверхности. На Фиг. 3 дано изображение 50 микрон, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. На Фиг. 4 представлено оптическое изображение с применением геометрии пропускания с объективом 10х.

Согласно некоторым вариантам изобретения Заявителя применяют алкоксид кремния 5 (производное триалкоксиалкилсилана), где "алкоксид кремния" 5 представляет собой четвертичную аммониевую соль. Согласно некоторым вариантам изобретения R5 выбран из алкильной и алкоксильной групп. Согласно некоторым вариантам изобретения R6 выбран из группы, состоящей из алкила, алкенила, фенила и бензила. Согласно некоторым вариантам изобретения R7 выбран из группы, состоящей из алкила, алкенила, фенила и бензила. Согласно некоторым вариантам изобретения R8 выбран из группы, состоящей из алкила, алкенила, фенила и бензила. Согласно некоторым вариантам изобретения R8 представляет собой C18 алкил.

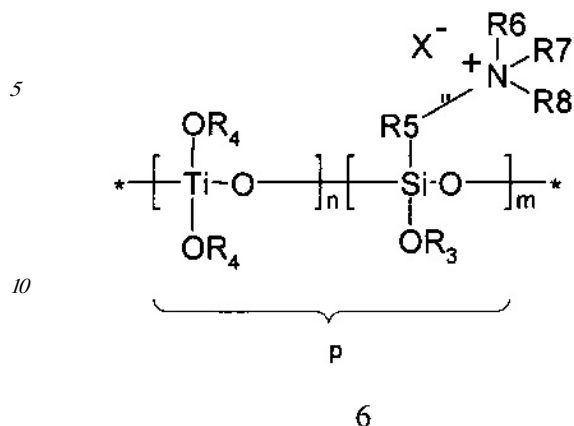


Согласно некоторым вариантам изобретения вариант Соединения 5 получали из холина 12 и силилового эфира 13 с образованием четвертичной аммониевой соли производного силилового эфира 14, где (p) означает число между 1 и около 5, и где R выбран из группы, состоящей из метила и этила.

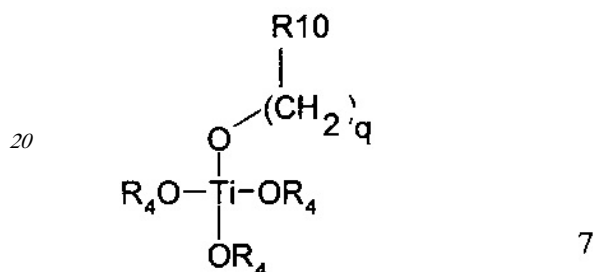


Согласно некоторым вариантам изобретения способ, разработанный Заявителями,

дает возможность получать полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8 с применением алкоксида титана 2 и мономерного алкоксида кремния 5.



15 Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители используют алкоксид титана 7 для получения самодезинфицирующегося покрытия.

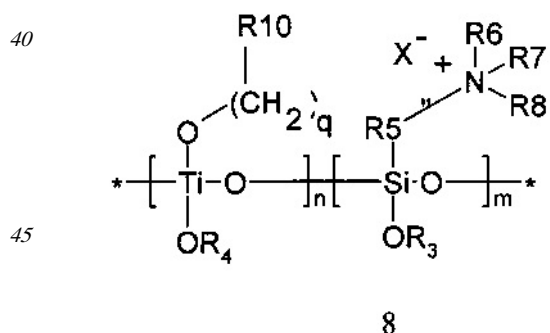


25 Согласно некоторым вариантам изобретения q означает число между 1 и примерно 10. Согласно некоторым вариантам изобретения R10 содержит хромофор, который, под действием электромагнитного излучения с первой частотой, вызывает электромагнитное излучение со второй частотой, причем вторая частота отличается от первой частоты. Согласно некоторым вариантам изобретения первая частота находится в УФ-области спектра, а вторая частота находится в видимой области спектра.

30 Специалисты в данной области техники понимают, что обычный человеческий глаз воспринимает длины волн примерно от 390 нм до 750 нм.

Согласно некоторым вариантам изобретения R10 представляет собой трисциклометаллированные материалы, содержащие иридий(III).

35 Согласно некоторым вариантам изобретения способ, разработанный Заявителями, дает возможность получать полимерный материал 8, используя мономерный алкоксид титана 2 и мономерный алкоксид кремния 7. Согласно некоторым вариантам изобретения разработанный Заявителями полимерный материал 8 получен из полимерного материала 6.



Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный

материал 6 и/или полимерный материал 8, где $n=0$, $p=1$, а m =от 1 примерно до 500. Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где $m=0$, $p=1$, а n =от 1 примерно до 500.

Согласно некоторым вариантам изобретения по способу, разработанному Заявителями, распределяют первое покрытие на поверхности, причем указанное первое покрытие содержит полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где $n=0$, $p=1$, а m = от 1 примерно до 500. Согласно некоторым вариантам изобретения первое покрытие наносят с помощью устройства электрораспыления, изображенного на Фиг. 2А и/или на Фиг. 2В. Затем в соответствии со способом, разработанным Заявителями, поверх первого покрытия наносят второе покрытие на ту же самую поверхность, причем второе покрытие содержит полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где $m=0$, $p=1$, а n = от 1 примерно до 500. Согласно некоторым вариантам изобретения второе покрытие наносят с помощью устройства электрораспыления, изображенного на Фиг. 2А и/или на Фиг. 2В.

Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 5 и 500 и где m означает 1 и p означает 1. Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 5 и 500 и где m означает 2 и p означает 1, таким образом, что полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8 содержит титан/кислородную основную цепь с концевыми силлилэфирными группами. Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 5 и 500 и где m означает 2 и p означает 1, таким образом, что полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8 содержит титан/кислородную основную цепь с концевыми силлилэфирными группами, причем этот полимерный материал имеет практически линейную структуру. Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 5 и 500 и где m означает 2 и p означает 1, таким образом, что полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8 содержит титан/кислородную основную цепь с концевыми силлилэфирными группами, причем этот полимерный материал имеет сшитую структуру.

Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где m означает число примерно между 5 и 500 и где n означает 1 и p означает 1. Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где m означает число примерно между 5 и 500 и где n означает 2 и p означает 1, таким образом, что полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8 содержит кремний/кислородную основную цепь с концевыми титанилэфирными группами.

Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где m означает число примерно между 5 и 500 и где n означает 2 и p означает 1, таким образом, что полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8 содержит кремний/кислородную основную цепь с концевыми титанилэфирными группами, причем этот полимерный материал имеет практически линейную структуру. Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где m означает число примерно между 5 и 500 и где n означает 2 и p означает 1, таким образом, что полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8 содержит кремний/кислородную основную цепь с концевыми титанилэфирными группами, причем этот полимерный материал

имеет шшитую структуру.

Способ, разработанный Заявителями, включает получение композиции для покрытия, содержащей полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где m означает число примерно между 5 и 500 и где n означает 2 и p означает 1, и нанесение этой композиции для покрытия методом полива на субстрат с образованием на этом субстрате самодезинфицирующейся поверхности. Способ, разработанный Заявителями, включает получение композиции для покрытия, содержащей полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 5 и 500 и где m означает 2 и p означает 1, и нанесение этой композиции для покрытия методом полива на субстрат с образованием на этом субстрате самодезинфицирующейся поверхности.

Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 1 и 10, и m означает число примерно между 1 и 10, и p означает число примерно между 1 и 10. Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 1 и 10, и m означает число примерно между 1 и 10, и p означает число примерно между 1 и 10, так что полимерный материал содержит концевые титанил-эфирные группы, причем этот полимерный материал имеет практически линейную структуру. Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 1 и 10, и m означает число примерно между 1 и 10, и p означает число примерно между 1 и 10, так что полимерный материал содержит концевые титанил-эфирные группы, причем этот полимерный материал имеет шшитую структуру.

Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 1 и 10, и m означает число примерно между 1 и 10, и p означает число примерно между 1 и 10, так что полимерный материал содержит концевые силлил-эфирные группы, причем этот полимерный материал имеет практически линейную структуру.

Согласно некоторым вариантам изобретения Заявители получают полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 1 и 10, и m означает число примерно между 1 и 10, и p означает число примерно между 1 и 10, так что полимерный материал содержит концевые силлил-эфирные группы, причем этот полимерный материал имеет шшитую структуру.

Способ, разработанный Заявителями, включает получение композиции для покрытия, содержащей полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 1 и 10, и m означает число примерно между 1 и 10, и p означает число примерно между 1 и 10, так что полимерный материал содержит концевые силлил-эфирные группы, и нанесение этой композиции для покрытия методом полива на субстрат с образованием на этом субстрате самодезинфицирующейся поверхности.

Способ, разработанный Заявителями, включает получение композиции для покрытия, содержащей полимерный материал 6 и/или полимерный материал 8, где n означает число примерно между 1 и 10, и m означает число примерно между 1 и 10, и p означает число примерно между 1 и 10, так что полимерный материал содержит концевые титанил-эфирные группы, и нанесение этой композиции для покрытия методом полива на субстрат с образованием на этом субстрате само дезинфицирующейся поверхности.

Согласно некоторым вариантам изобретения разработанная Заявителями композиция для покрытий имеет вид гибкой композиционной дезинфицирующей влажной салфетки. Разработанная Заявителями композиционная дезинфицирующая влажная салфетка

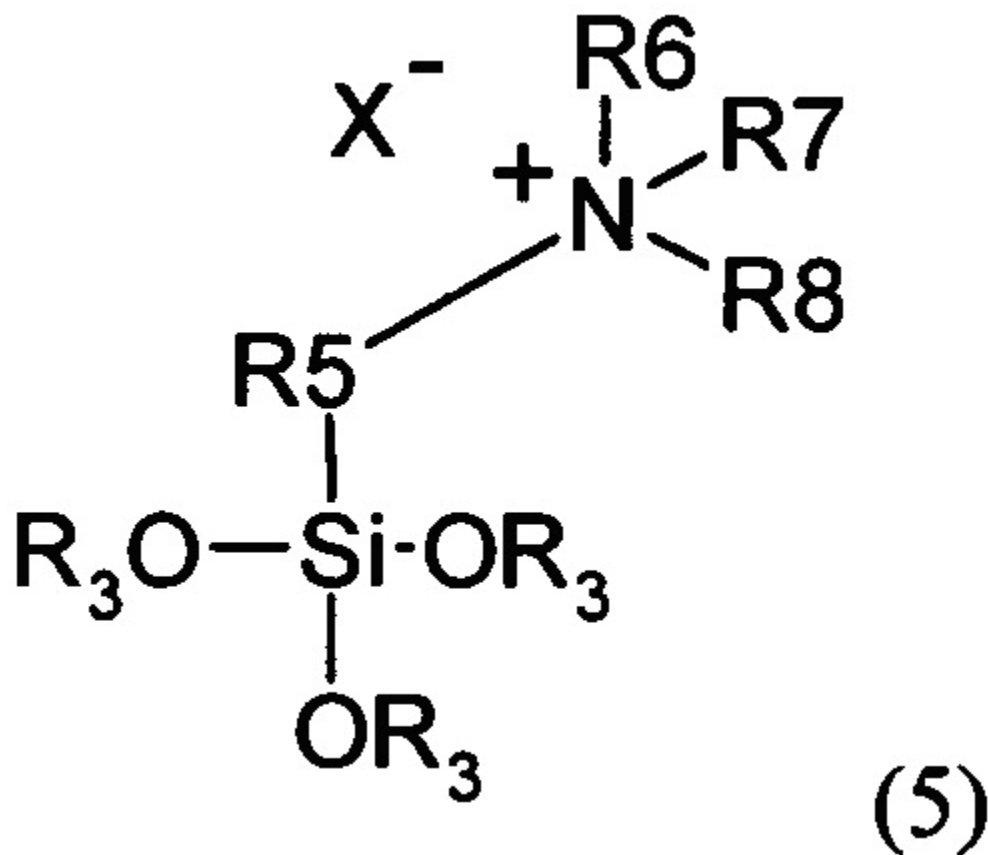
может очищать поверхности и удалять остатки с грязных поверхностей, одновременно уничтожая нежелательные микроорганизмы, например бактерии, плесень, вирусы, прионы и т.п., находящиеся на обычных поверхностях, с которыми люди вступают в контакт, таких как дверные ручки, столешницы, сиденья унитаза, полы, кровати, стены и т.п.

Хотя предпочтительные варианты настоящего изобретения были подробно проиллюстрированы, следует отдавать себе отчет, что специалист в данной области техники может найти модификации и адаптации этих вариантов изобретения, не отступая от объема настоящего изобретения, представленного в данном описании.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения самодезинфицирующей поверхности, включающий:

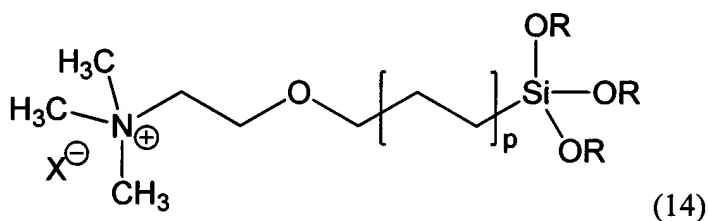
(а) покрытие поверхности частично или полностью смесью, содержащей соединение (5):



где R^3 означает алкил, R^5 выбран из группы, состоящей из алкила и оксиалкила, R^6 , R^7 и R^8 выбраны из группы, состоящей из алкила, алкенила, фенила и бензила, X^- выбран из группы, состоящей из хлорида, бромиды и иодида; и

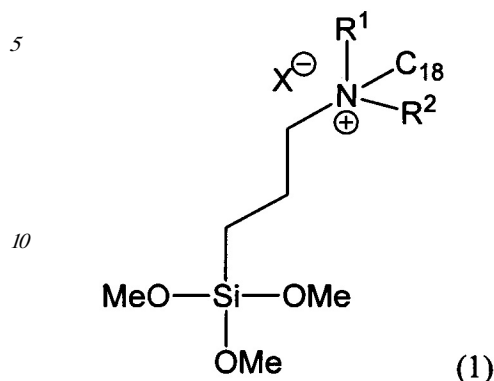
(б) последующее покрытие поверхности частично или полностью TiO_2 .

2. Способ по п.1, в котором соединение (5) представляет собой органосилан (14):



где R выбран из группы, состоящей из метила и этила, X⁻ выбран из группы, состоящей из хлорида, бромиды и иодида, и p означает число от 1 до 5.

3. Способ по п.1, в котором соединение (5) представляет собой органосилан (1):



15 где R¹ и R² означают алкил, X⁻ выбран из группы, состоящей из хлорида, бромиды и иодида.

4. Способ по п.3, в котором смесь состоит из 3,6 вес.% водного раствора органосилана (1).

20 5. Способ по п.3, в котором последующее покрытие состоит из 3 вес.% водной коллоидной суспензии TiO₂.

6. Способ по п.3, в котором поверхность представляет собой Формику.

7. Способ по п.6, в котором указанная самодезинфицирующая поверхность характеризуется 2,3 log уменьшением числа метициллин-резистентных бактерий Staphylococcus aureus (MRSA) через 3 ч после первоначального инокулирования

25 поверхности MRSA.

8. Способ по п.1, в котором R⁸ представляет собой C18 алкильную цепь.

9. Способ по п.1, в котором последующее покрытие содержит пигмент.

10. Способ по п.9, в котором пигмент может окисляться под действием TiO₂.

30 11. Способ по п.9, в котором пигмент представляет собой метиленовый синий.

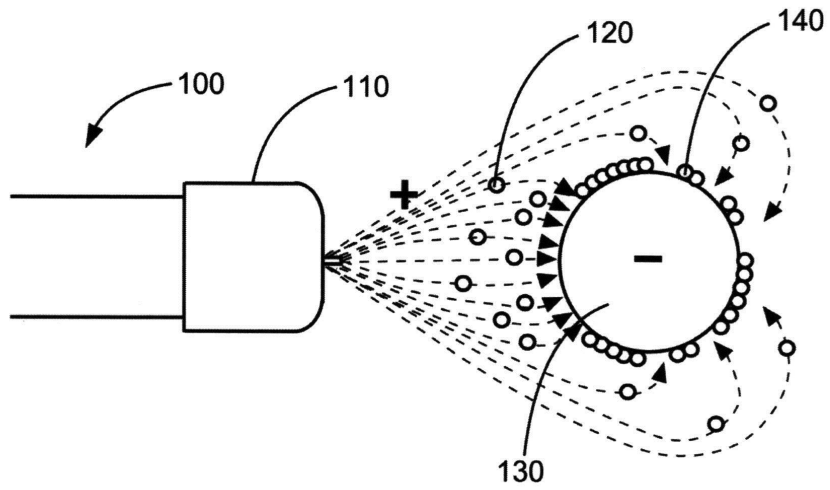
12. Способ по п.1, где стадия (б) следует за стадией (а) через 15 мин.

35

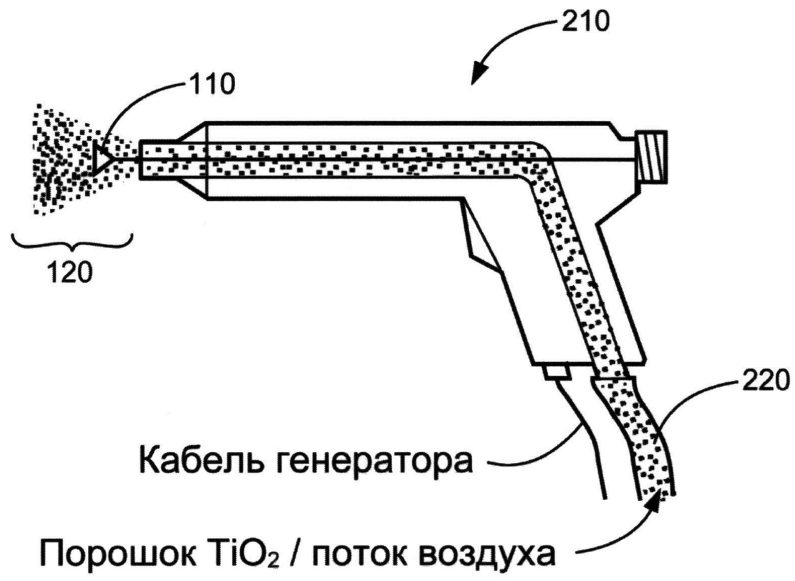
40

45

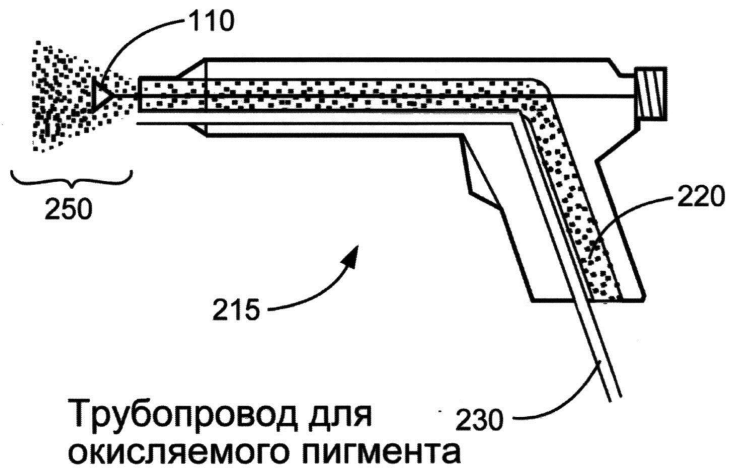
ФИГУРА 1



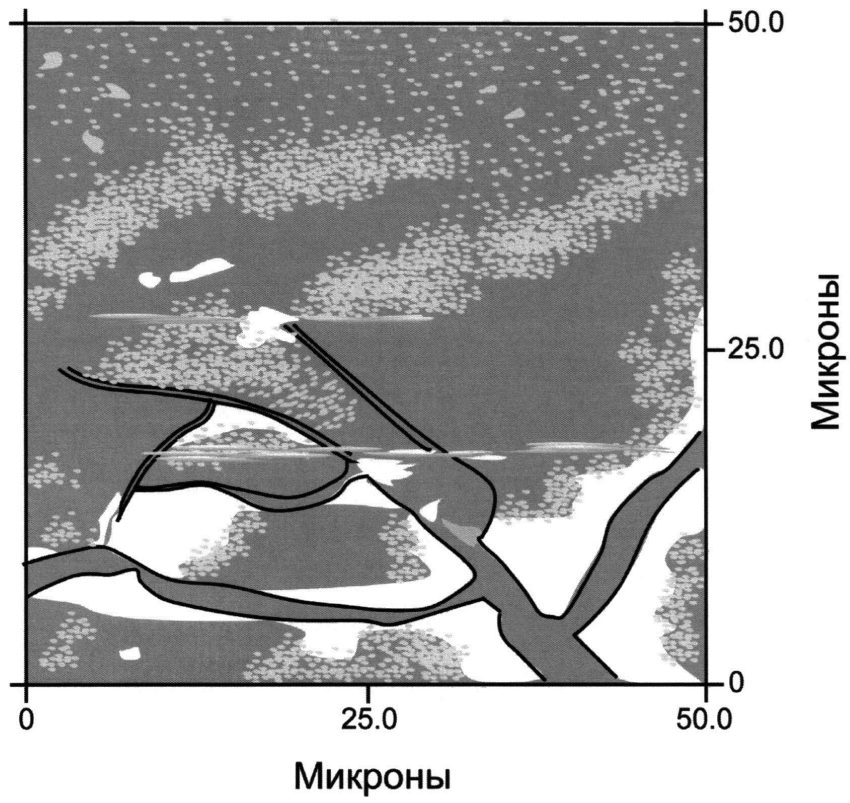
ФИГУРА 2А



ФИГУРА 2В



ФИГУРА 3



ФИГУРА 4

Оптическое изображение с использованием геометрии
пропускания с объективом 10х
Размер изображения: 2.4 мм x 1.8 мм



6/6

ФИГУРА 5

ГРАФИК 1

