

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240857**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421235**

(22) Data zgłoszenia: **07.04.2017**

(51) Int.Cl.

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 5/14 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania kompatybilnego komponentu o właściwościach antyseptycznych
do lakieru poliamidowego i kompatybilny komponent o właściwościach
antyseptycznych do lakieru poliamidowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.10.2018 BUP 21/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

20.06.2022 WUP 25/22

(73) Uprawniony z patentu:

**ŁAZARCZYK MARCIN ZAKŁAD
PRODUKCYJNO - HANDLOWO - USŁUGOWY
PAKFOL, Kętrzyn, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

HELENA TETERYCZ, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Regina Kozłowska

PL 240857 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompatybilnego komponentu o właściwościach antyseptycznych do lakieru poliamidowego i kompatybilny komponent o właściwościach antyseptycznych do lakieru poliamidowego przeznaczonego do wykonywania nadruków na opakowaniach miękkich wykonanych z tworzyw sztucznych.

Wielometaliczny dodatek zwiększający bakteriobójcze i grzybobójcze własności materiału powłokotwórczego znany z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.400025, stanowi granule miedzi o rozmiarze 50 mikronów do 1500 mikronów, które są posrebrzone trwale warstwą srebra metalicznego o grubości od 1 mikrona do 15 mikronów w ilości od 30% do 50% wagowych, przy czym srebrzenie jest dokonywane poprzez zanurzenie w roztworze azotanu srebra i granulki posrebrzane miedzi są zawieszone jako suspensja w wodnej paście węglanu miedzi o stężeniu 30% do 50% wagowych, przy czym granule cynku są o rozmiarze od 50 mikronów do 1500 mikronów w ilości od 10% do 40% wagowych, przy czym granulki cynku są utleniane powierzchniowo, aż do pokrycia się białą warstwą tlenku cynku o grubości od 10 do 50 mikronów i są zawieszone jako suspensja w wodnej paście węglanu miedzi o stężeniu 10% do 50% wagowych. Granule te w obecności węglanu miedzi od 10% do 50% wagowych i wody od 5% do 30% wagowych tworzą ogniwa galwaniczne Zn-Ag, które wchodząc w reakcje chemiczne zmieniają się w ogniwa galwaniczne Zn-Cu.

Farba dyspersyjna z dodatkiem nanocząsteczek metali znana z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.397738, to wodny roztwór zawierający pigmenty, wypełniacze i zagęszczacze oraz 0,0001–20000 ppm nanocząsteczek metalu i/lub mieszaniny metali o działaniu przeciwbakteryjnym, przeciwgrzybicznym i antystatycznym. Przeznaczona jest zwłaszcza na wewnętrzne ściany budynków narażone na wzmożony rozwój bakterii i grzybów nadając równocześnie im właściwości antystatyczne.

Farba modyfikowana z dodatkiem nanocząstek metali znana z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.399508, zawiera 1–20000 ppm nanocząsteczek metalu i/lub mieszaniny metali przyczyniających się do równomiernego rozprowadzania farby na powierzchni malowanego opakowania zwłaszcza szklanego oraz o działaniu przeciwbakteryjnym, przeciwgrzybicznym i antystatycznym przeznaczona zwłaszcza do malowania opakowań zwłaszcza szklanych.

Farba dyspersyjna przeciwdrobnoustrojowa znana z polskiego opisu patentowego nr PL210474, zawierająca wodę, spoiwo polimerowe, modyfikatory, zagęszczacze, pigmenty i wypełniacze, charakteryzuje się tym, że spoiwo stanowi 2–18% wagowych wodnej dyspersji akrylowej lub akrylowo-styrenowej o temperaturze zeszklenia polimeru (T_g) w przedziale $(-5)^{\circ}\text{C}$ do $+25^{\circ}\text{C}$, zawierającej kopolimer monomerów akrylowych i/lub metakrylowych i/lub winylobenzenu, 50–75% wagowych mieszaniny pigmentów i wypełniaczy, 0,5–2% wagowych środka zwilżającego i dyspergującego, 0,1–1,0% wagowych środka zmiękczającego wodę, 0,1–5% modyfikatora lub modyfikatorów reologii, 0,1–10% wagowych preparatu zawierającego nanocząstki srebra i 0,025–0,1% wody amoniakalnej i/lub amin I, II i III rzędowych i/lub związków heterocyklicznych zawierających atomy siarki i azotu, o budowie cyklicznej i o budowie łańcuchowej, przy czym wszystkie składniki farby posiadają pH obojętne lub zasadowe.

Kompozycja nanosrebra i tlenku cynku znana z patentu USA nr US8673367, zawiera (a) 10,1–99,9% wagowych pierwiastkowego Ag i (b) 0,1–89,9% wagowych ZnO, przy czym suma (a) i (b) stanowi 90% lub więcej masy kompozytu i w której pierwiastkowy Ag ma pierwotną wielkość cząstek 10–200 nm i/lub ZnO ma pierwotną wielkość cząstek 0,1 do poniżej 50 μm i/lub kompozyt ma rozkład wielkości cząstek 0,1–50 μm i/lub powierzchnia BET 10–100 m^2/g . Kompozyt można otrzymać w etapach mieszania pierwszej mieszaniny co najmniej jednej soli Ag z drugą mieszaniną co najmniej jednej soli Zn, tworząc w ten sposób trzecią mieszaninę soli Ag i Zn, (ii) dodanie trzeciej mieszaniny do mieszaniny źródła węglanów, (iii) współstrącanie węglanów Ag i Zn utworzonych w etapie (ii), (iv) przemywanie węglanów Ag i Zn oraz (v) termiczne rozkład węglanów Ag i Zn. Kompozyty są przydatne do nadawania właściwości przeciwbakteryjnych powierzchniom, artykułom lub masowym kompozycjom, zwłaszcza systemom membranowym do oddzielania gazów lub wody. Kompozyty na bazie srebra/tlenku cynku i ich proces wytwarzania, przeznaczone są do wytwarzania membran przeciwbakteryjnych zawierających te kompozyty oraz zastosowania takich membran w systemach oczyszczania wody, które mogą być narażone na zanieczyszczenie mikrobiologiczne.

Biologicznie aktywowany, stabilny kompozyt polimerowy znany ze zgłoszenia międzynarodowego nr WO2016040529, zawiera jony srebra, cynk II i drobnoziarnistą sól polimeru połączoną jonowo z biologicznie aktywnym środkiem jonowym, sól polimeru zdyspergowaną w termoutwardzalnym, termoplastycznym lub innym utwardzalnym polimerze lub utwardzalnej mieszaninie zawierającej polimer w celu utworzenia biologicznie aktywowanej, utwardzalnej kompozytu polimerowy, w którym biologicznie

aktywny środek pozostaje nienaruszony i biologicznie aktywny w kompozycji podczas wytwarzania i po utwardzeniu lub utwardzeniu termoutwardzalnego lub termoplastycznego lub innego utwardzalnego polimeru, tworząc utwardzony na stałe materiał kompozytowy lub powłokę. Rozwiązanie to dotyczy biologicznie aktywnych materiałów, powłok i urządzeń wykorzystujących funkcjonalizowane materiały jonowymienne związane z aktywnymi środkami przeciwdrobnoustrojowymi, środkami terapeutycznymi i innymi środkami biologicznie czynnymi. W bardziej szczegółowych aspektach wynalazek dotyczy kompozytów polimerowych zawierających aktywowane biologicznie, sfunkcjonalizowane materiały jonowymienne.

Antybakteryjna farba do mebli drewnianych z nanosrebrem znana z chińskiego dokumentu patentowego nr CN104877490, ujawnia antybakteryjną farbę do mebli drewnianych z nanosrebrem. Antybakteryjna farba składa się z żywicy poliestrowej, reaktywnego rozcieńczalnika i rozpuszczalnika niebenzenowego, które stanowią materiał bazowy. Farba antybakteryjna nanosrebra charakteryzuje się tym, że żywicą poliestrową jest modyfikowana żywica akrylowa, reaktywnym rozcieńczalnikiem jest eter allilowo-glicydylowy lub ester diglicydylowy glikolu etylenowego z podwójnymi grupami epoksydowymi, rozpuszczalnikiem nie-benzenowym jest ester chlorku alkilu, a środek przeciwbakteryjny złożony z materiału podstawowego dodaje się nanosrebro i nanotlenek cynku. Antybakteryjna farba z nanosrebrem ma te zalety, że jest wygodna w przygotowaniu, skuteczność antybakteryjna dla *escherichia coli*, gronkowca złocistego i *Candida albicans* wynosi ponad 99,9%.

Powłoka antybakteryjna i sposób wytwarzania powłoki znane są z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2015192676. Powłoka przeciwbakteryjna zawiera środek przeciwbakteryjny z nanosrebrem/kaolinem i środek przeciwbakteryjny z tlenku cynku/kaolinu, przy czym stosunek wagowy środka przeciwbakteryjnego z nanosrebrem/kaolinem do środka przeciwbakteryjnego z tlenku cynku/kaolinu wynosi 0–1. Sposób przygotowania obejmuje: oddzielne przygotowanie nanosrebra/kaolinu i tlenku cynku/kaolinu, zmieszanie obu i dodanie mieszaniny do farby olejnej oraz mieszanie w celu uzyskania jednolitego wymieszania.

Antybakteryjna farba lateksowa znana z chińskiego dokumentu patentowego nr CN105348996, ujawnia antybakteryjną farbę lateksową. Antybakteryjna farba lateksowa składa się z następujących części wagowych: 3–5 części rutilowego dwutlenku tytanu, 12–15 części kalcynowanego krzemianu glinu, 4–6 części talku w proszku, 3–5 części mielonego węgla wapnia, 20–24 części emulsji epoksydowej, 0,5–0,9 części środka zwilżającego i dyspergującego, 0,2–0,3 części środka przeciwpianującego, 0,3–0,5 części antyseptycznego środka przeciw pleśni, 3–6 części glikolu etylenowego, 0,3–0,5 części glikolu propylenowego, 0,2–0,3 części zagęszczacza, 32–35 części wody dejonizowanej, 3–5 części środka przeciwbakteryjnego na bazie jonów srebra, 0,5–1 części tlenku miedzi, 0,5–1 części tlenku cynku, 1–3 części żelu krzemionkowego i 0,5–2 części nano dwutlenku krzemu. Antybakteryjna farba lateksowa ma nie tylko lepsze właściwości wodoodporne i antyseptyczne, ale także lepsze efekty sterylizacji.

Istota sposobu według wynalazku, polega na tym, że do etanolowego i/lub estrowego octanu etylu roztworu poliamidu w temperaturze pokojowej, dodaje się prekursor jonów srebra wybrany z grupy cytrynian srebra, azotan srebra, szczawian srebra lub octan srebra w ilości od 0,05 do 2% wagowych, prekursor jonów cynku wybrany z grupy cytrynian cynku, chlorek cynku lub octan cynku w ilości 0,005 do 2% wagowych oraz reduktor jonów srebra wybrany z grupy 2,3-didehydro-L-treo-heksono-1,4-lakton (kwas askorbinowy), askorbinian sodu, borowodorek sodu, kwas cytrynowy, cytrynian sodu albo glukoza w ilości 0,05 do 3% wagowych, otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej do 24 godzin.

Istota komponentu według wynalazku, polega na tym, że jest bezwodnym roztworem poliamidu w etanolu i/lub w estrze octanu etylu, zawierającego rozproszone nanocząstki srebra w ilości od 0,003% do 0,13% wagowych o średnim wymiarze od 6 nm do 12 nm oraz nanocząstki tlenku cynku w ilości 0,004% do 0,86% wagowych o średnim wymiarze od 8 nm do 14 nm.

Zaletą sposobu według wynalazku, jest bezpośrednie utworzenie i pozostawienie nanocząstek tlenku cynku i nanocząstek srebra w mieszaninie polimerów będących podstawowymi składnikami lakieru poliamidowego i farb fleksograficznych poliamidowych, które nanosi się na folie. Nanocząstki tlenku cynku i nanocząstki srebra powstają in situ w objętości alkoholowego roztworu poliamidu. Nanocząstki srebra i nanocząstki tlenku cynku są zaokludowane w strukturze polimeru. Znaczna ich część znajduje się także na powierzchni otrzymanej farby. Tak domieszkowane lakiery i farby charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami antybakteryjnymi i antygrzybicznymi, przy czym tlenek cynku to materiał wykazujący nie tylko właściwości bakteriobójcze ale jest również biozgodny.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Do etanolowego roztworu polimeru poliamidu w temperaturze pokojowej, dodaje się prekursor jonów srebra w postaci cytrynianu srebra w ilości 0,05% wagowych, prekursor jonów cynku w postaci cytrynianu cynku w ilości 0,005% wagowych oraz reduktor jonów srebra w postaci 2,3-didehydro-L-treo-heksono-1,4-lakton (kwas askorbinowy) w ilości 0,05% wagowych. Całość miesza się w temperaturze pokojowej w czasie 10 godzin. W rezultacie otrzymuje się kompatybilny komponent zawierający 0,035% wagowych nanocząstek srebra o średnim wymiarze wynoszącym 6 nm oraz 0,043% wagowych nanocząstek tlenku cynku o średnim wymiarze 8 nm. Otrzymany bezwodny roztwór kompatybilnego komponentu miesza się z lakierem fleksograficznym poliamidowym w stosunku wagowym 1 : 2, w wyniku czego otrzymuje się lakier o właściwościach antyseptycznych.

Przykład 2

Do roztworu będącego mieszaniną etanolu, estru octanu etylu i poliamidu w temperaturze pokojowej, dodaje się prekursor jonów srebra w postaci azotanu srebra w ilości 0,1% wagowych, prekursor jonów cynku w postaci chlorku cynku w ilości 1% wagowych oraz reduktor jonów srebra w postaci askorbinianu sodu, w ilości 0,125% wagowych. Całość miesza się w temperaturze pokojowej w czasie 16 godzin. W rezultacie otrzymuje się kompatybilny komponent zawierający 0,065% wagowych nanocząstek srebra o średnim wymiarze wynoszącym 9 nm oraz 0,83% wagowych nanocząstek tlenku cynku o średnim wymiarze 11 nm. Otrzymany bezwodny roztwór kompatybilnego komponentu miesza się z lakierem fleksograficznym poliamidowymi w stosunku wagowym 1 : 15 w wyniku czego otrzymuje się lakier o właściwościach antyseptycznych.

Przykład 3

Do roztworu octanu etylu zawierającego polimery poliamidowe w temperaturze pokojowej, dodaje się prekursor jonów srebra w postaci szczawianu srebra w ilości 1% wagowych, prekursor jonów cynku w postaci octanu cynku w ilości 2% wagowych oraz reduktor jonów srebra w postaci borowodorku sodu w ilości 1,25% wagowych. Całość miesza się w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin. W rezultacie otrzymuje się kompatybilny komponent zawierający 0,65% wagowych nanocząstek srebra o średnim wymiarze wynoszącym 12 nm oraz 1,3% wagowych nanocząstek tlenku cynku o średnim wymiarze 15 nm. Otrzymany bezwodny roztwór kompatybilnego komponentu miesza się z lakierem fleksograficznym poliamidowym w stosunku wagowym 1 : 30, w wyniku czego otrzymuje się lakier o właściwościach antyseptycznych.

Przeprowadzane badania wykazały, że jako reduktor mogą być również zastosowane cytrynian sodu albo glukoza, otrzymany kompatybilny komponent nadaje się również jako dodatek do lakierów oraz farb fleksograficznych poliamidowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompatybilnego komponentu o właściwościach antyseptycznych do lakieru poliamidowego zawierającego nanocząstki srebra i nanocząstki tlenku cynku, **znamienny tym**, że do etanolowego i/lub estrowego octanu etylu roztworu poliamidu w temperaturze pokojowej, dodaje się prekursor jonów srebra wybrany z grupy cytrynian srebra, azotan srebra, szczawian srebra lub octan srebra w ilości od 0,05 do 2% wagowych, prekursor jonów cynku wybrany z grupy cytrynian cynku, chlorek cynku lub octan cynku w ilości 0,005 do 2% wagowych oraz reduktor jonów srebra wybrany z grupy 2,3-didehydro-L-treo-heksono-1,4-lakton (kwas askorbinowy), askorbinian sodu, borowodorek sodu, kwas cytrynowy, cytrynian sodu albo glukoza w ilości 0,05 do 3% wagowych, otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej do 24 godzin.
2. Kompatybilny komponent o właściwościach antyseptycznych do lakieru poliamidowego zawierający nanocząstki srebra i nanocząstki tlenku cynku, **znamienny tym**, że jest bezwodnym roztworem poliamidu w etanolu i/lub w estrze octanu etylu, zawierającego rozproszone nanocząstki srebra w ilości od 0,003% do 0,13% wagowych o średnim wymiarze od 6 nm do 12 nm oraz nanocząstki tlenku cynku w ilości 0,004% do 0,86% wagowych o średnim wymiarze od 8 nm do 14 nm.