



(10) 申请公布号 CN 117580453 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202280045743.3

(22) 申请日 2022.05.13

(30) 优先权数据

FR2105126 2021.05.17 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/063020 2022.05.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/243186 FR 2022.11.24

(71) 申请人 奥贝蒂尔信托简易股份公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 H·罗塞特

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张力更

(51) Int.Cl.

A01N 25/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

用于制品表面处理的抗病毒组合物

(57) 摘要

用于制品表面处理的抗病毒组合物。本发明涉及一种用于制品表面处理的抗病毒组合物,包含:-至少一种聚酰胺-聚胺-表氯醇树脂,被称为PAAE树脂,和-一种或多种杀生物剂,包括至少一种基于银的化合物和/或至少一种基于季铵的化合物。本发明还涉及旨在赋予其抗病毒性能的制品、特别是基材的表面处理方法,包括将一种或多种组合物施加到所述制品的表面,该组合物包含至少所述PAAE树脂和所述一种或所述多种杀生物剂;以及通过这种方法表面处理的制品。

1. 适合于在制品表面上形成涂层的抗病毒组合物, 包含:
 - 至少一种聚酰胺-聚胺-表氯醇树脂, 被称为PAAE树脂, 和
 - 一种或多种杀生物剂, 包括至少一种基于银的化合物和/或至少一种基于季铵的化合物。
2. 根据前个权利要求所述的组合物, 其中所述PAAE树脂由己二酸、二亚乙基三胺和表氯醇形成。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述一种或所述多种PAAE树脂占0.24-8.82%干重, 特别是1.2-6.66%干重, 更特别是1.2-4.6%干重, 相对于所述组合物的总干重计。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 包含至少一种杀生物剂, 该杀生物剂选自银盐, 特别是氯化银, 呈负载颗粒形式的银, 特别是由颗粒无机材料如玻璃并且优选磷酸盐玻璃负载的银; 聚合或非聚合季铵盐, 特别选自二癸基二甲基氯化铵 (DDAC) 和二烯丙基二烷基氯化铵聚合物, 例如二烯丙基二甲基氯化铵聚合物 (聚DADMAC); 以及它们的混合物。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述一种或所述多种基于银的化合物、特别是银盐型的化合物和/或所述一种或所述多种基于季铵的化合物、特别是季铵盐型的化合物占0.07-18%干重, 特别是0.07-14%干重, 相对于所述组合物的总干重计。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 所述组合物包含至少3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯 (IPBC) 和/或二碘甲基对甲苯基砒 (DIMTS), 特别地, 含量为1.9-10.5%干重, 特别是1.9-3.77%干重, 相对于所述组合物的总干重计。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 包含至少一种基于银的化合物, 特别是银盐, 尤其是氯化银, 以及至少IPBC。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 所述组合物包含至少一种粘结剂, 特别选自聚醇, 优选聚乙烯醇 (PVA), 所述一种或所述多种粘结剂更特别地占30-90%干重, 特别是50-80%干重, 相对于所述组合物总干重计。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 所述组合物包含至少一种水性或有机溶剂介质, 特别是水性溶剂介质, 尤其是由水形成的溶剂介质。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 所述组合物包含至少一种保湿剂, 特别选自多元醇且更特别是甘油, 所述一种或所述多种保湿剂更特别地占0.5-4%干重, 特别是1-3%干重, 相对于所述组合物的总重量计。
11. 旨在赋予其抗病毒性能的制品、特别是基材的表面处理方法, 包括将一种或多种组合物施加到所述制品的表面, 该组合物包含:
 - 至少一种聚酰胺-聚胺-表氯醇树脂, 被称为PAAE树脂, 特别是如权利要求2所述的; 和
 - 一种或多种杀生物剂, 包括至少一种基于银的化合物和/或至少一种基于季铵的化合物, 特别是如权利要求4所述的;并且形成至少存在于所述经处理的制品的表面上的涂层, 该涂层至少包含所述PAAE树脂和所述一种或所述多种杀生物剂。
12. 根据权利要求11所述的方法, 该组合物或多种组合物中的至少一种还包含至少一种粘结剂, 尤其选自聚醇, 优选聚乙烯醇 (PVA)。
13. 根据权利要求11或12所述的方法, 包括将如根据权利要求1-10中任一项所述的单

一的抗病毒组合物施加到所述制品的表面。

14. 根据权利要求11或12所述的方法,包括相继施加至少两种不同的组合物,该至少两种不同的组合物包含组合的至少所述PAAE树脂和所述一种或所述多种杀生物剂,干燥步骤可任选地在两个施加步骤之间实施。

15. 根据权利要求11-14中任一项所述的方法,其中所述一种或所述多种组合物通过如下方式施加:喷涂,施胶,浸渍,印刷,例如胶版印刷,凹版印刷,柔性版印刷;在至少部分印刷的表面上的套印,例如柔性版套印;表面处理,在待处理的表面上涂布或沉积。

16. 通过根据权利要求11-15中任一项所述的方法进行表面处理的制品,所述制品特别是基材,尤其是片状基材。

17. 根据前一个权利要求所述的制品,所述制品是旨在用于制造信息介质的基材,特别是片材,特别是旨在用于制造安全文件、尤其是钞票的纤维基材。

18. 包含如权利要求17定义的基材的信息介质,所述信息介质特别是安全文件,更特别是钞票。

19. 至少一种聚酰胺-聚胺-表氯醇树脂作为添加剂用于改善组合物的抗病毒性能的使用,该组合物用于处理制品、尤其是基材的表面,包含一种或多种杀生物剂,该杀生物剂包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,特别是季铵盐如DDAC。

用于制品表面处理的抗病毒组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制品、特别是基材,尤其是片状基材的表面处理的组合物,该组合物能够赋予其抗病毒性能。所述制品尤其旨在被相对频繁地触摸或操作 (manipulé)。它特别用于制造旨在被相对频繁地操作的信息介质 (support)。

[0002] 本发明特别致力于提出一种具有改进的抗病毒表面性能的基材,例如纤维基材,其旨在用于制造钞票。

背景技术

[0003] 在现代社会中,越来越大量的旨在传递信息的材料或物体 (如介质) 旨在每天都被大量的人频繁地操作。

[0004] 作为这些信息介质的非限制性说明,可特别提及支付手段如钞票、支票或餐券、身份文件如身份证、签证、护照或驾驶执照、彩票、旅行票、纳税证票 (vignette) 或印花、游戏卡、包装、书、杂志等。

[0005] 然而,这些物体的使用者可能携带致病微生物 (尤其是病毒),其可能会产生或多或少严重的流行病和大范围流行性疾病,因此可能会污染他们所接触的任何介质。在这种介质打算由一个或多个其他使用者相继操作的情况下,它反过来成为微生物向其他人传播的重要载体。

[0006] 作为商业交易中的交换货币,钞票是世界上被最多操作的信息介质,因此是疾病传播的潜在媒介。

[0007] 在专利申请W0 03/084326中已经提出将细菌抑制剂和/或杀菌剂和真菌抑制剂和/或杀真菌剂添加到信息介质中。

[0008] 专利申请W0 2012/063176还描述了能够形成具有抗病毒活性的涂层的流体组合物,所述涂层基于天然存在的杀病毒剂如甘油一月桂酸酯。

[0009] 出于显而易见的原因,优化这些介质表面处理所提供的抗病毒性能是一个持续的目标。特别是寻求实现对广泛病毒的良好抗病毒效果。

[0010] 根据病毒的结构,可以区分两种主要的不同类型的病毒:被称为“裸”病毒的缺乏包膜的病毒,其由基因组、DNA或RNA和病毒蛋白的衣壳组成;以及被称为“包膜”病毒的病毒,其额外具有由双脂质层组成的包膜,在该双脂质层中整合有病毒蛋白。冠状病毒家族 (Coronaviridae) 包括导致2019冠状病毒病 (COVID-19) 的SARS-CoV-2冠状病毒,其属于这种第二类病毒。

[0011] 因此,为了防止与操作各种物体 (特别是旨在由大量的人频繁操作的信息介质如钞票) 相关的污染风险,希望能够赋予这些物体的表面良好的抗病毒性能,优选对广谱病毒的抗病毒活性,无论是对裸病毒还是包膜病毒。

[0012] 本发明专门针对满足这种需要。

发明内容

[0013] 本发明因此提出具有特别有利的抗病毒性能的用于制品表面处理的新组合物,该制品尤其是基材。

[0014] 更特别地,本发明根据其第一方面涉及用于制品表面处理的抗病毒组合物,其特别适合于在制品表面上形成涂层,该组合物包含:

[0015] -至少一种聚酰胺-聚胺-表氯醇树脂,被称为PAAE树脂,和

[0016] -一种或多种杀生物剂,包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐如氯化银(AgCl)和/或至少一种基于季铵的化合物,特别是聚合或非聚合季铵盐,尤其是二癸基二甲基氯化铵(DDAC)。

[0017] 根据本发明的所述抗病毒组合物更特别地还包含至少一种粘结剂,特别是如下文所定义的粘结剂。

[0018] 优选地,根据本发明的组合物还包含至少3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(标记为IPBC)和/或二碘甲基对甲苯基砒(标记为DIMTS)。

[0019] 因此,根据本发明的组合物优选使用杀生物剂的组合,该杀生物剂包含:

[0020] -至少一种基于银的化合物,特别是银盐如氯化银(AgCl)和/或至少一种基于季铵的化合物,特别是季铵盐,尤其是非聚合季铵盐,如DDAC;和

[0021] -至少3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(标记为IPBC)和/或二碘甲基对甲苯基砒(标记为DIMTS)。

[0022] 在下文中,包含至少一种PAAE树脂和一种或多种如上所述的杀生物剂的本发明组合物被表示为“根据本发明的抗病毒处理组合物”或更简单地表示为“根据本发明的组合物”。

[0023] 术语“表面处理”是指将组合物施加到制品的表面,以使经处理的表面具有所需的抗病毒性能。特别地,根据本发明的制品的表面处理导致形成位于所述制品的表面上和/或在该制品的厚度的表面部分中的涂层。

[0024] 优选地,根据本发明的表面处理导致形成涂层,该涂层至少位于根据本发明处理的制品(尤其是基材)的外表面处。在一种特别的实施方案中,根据本发明的表面处理可导致形成完全位于制品表面的涂层,换言之,该组合物未渗透到该制品的厚度中。

[0025] 简称为PAAE的聚酰胺-聚胺-表氯醇树脂是耐湿的阳离子树脂,通常用于大规模生产纸基材,以改善其耐湿性。这些树脂则被“本体(en masse)”引入,换句话说,在纸介质的生产过程中被引入到纤维悬浮液中。

[0026] 就本发明人所知,还从未提出将这类PAAE树脂用于旨在处理制品(尤其是基材)的表面的配制剂中,例如用于通过表面处理(**surfaçage**)进行纤维基材的处理,与一种或多种杀生物剂组合,用于改善所形成涂层的抗病毒活性。

[0027] 令人惊讶地,如以下实施例所示,本发明人发现,在旨在用于处理制品表面、换句话说旨在用于形成抗微生物涂层的抗病毒组合物中,根据本发明的PAAE树脂的添加,结合一种或多种如上所述的杀生物剂,使得能够显著提高如此处理的表面所表现出的抗病毒活性。

[0028] 因此,PAAE树脂的存在使得能够刺激/增强由包含至少一种基于银和/或基于季铵的化合物的表面处理组合物所表现出的抗病毒活性。

[0029] 术语“抗病毒”或“杀病毒”是指化合物、组合物或涂层抑制病毒生长或杀死病毒的能力。

[0030] 根据本发明的抗病毒涂层或组合物更特别地用于抑制和/或杀死对哺乳动物且更特别是对人类致病的病毒。

[0031] 根据本发明的PAAE树脂的使用,结合一种或多种如根据本发明所考虑的杀生物剂,优选如上所述的杀生物剂的组合,使得能够有利地获得对裸病毒和包膜病毒都具有良好抗病毒性能的涂层。

[0032] 根据本发明处理的基材的抗病毒活性可根据标准方法来评价,如以下实施例中所述,例如根据标准ISO18184:2019-06针对MS2噬菌体(裸病毒的代表性病毒),以及根据标准ASTME 1053针对人冠状病毒Hcov-0C43(SARS-CoV2所属冠状病毒家族的代表性包膜病毒)。

[0033] 本发明根据其另一个方面因此涉及至少一种PAAE树脂作为添加剂用于改善组合物的抗病毒性能的用途,该组合物旨在用于处理制品、特别是基材、尤其是纤维基材的表面,包含一种或多种杀生物剂,包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐和/或至少一种基于季铵的化合物,特别是季铵盐,如DDAC。

[0034] 有利地,根据一种特别的实施方案,根据本发明形成的涂层或抗病毒处理组合物结合了至少一种PAAE树脂、至少一种基于银的化合物、特别是银盐如氯化银,并且优选地,至少IPBC和/或DIMTS。

[0035] 根据另一种特别的实施方案,根据本发明形成的涂层或抗病毒处理组合物结合了至少一种PAAE树脂、至少一种基于季铵的化合物、特别是季铵盐,例如DDAC,并且优选地,至少IPBC和/或DIMTS。

[0036] 如下文所详述,根据本发明的组合物可用于处理各种制品的表面,特别是基材,特别是片状基材,并且更特别地旨在由大量的人频繁操作,因此易于携带病原微生物,特别是病毒微生物。这尤其涉及用于包装或用于制造信息介质的片状基材。

[0037] 特别地,它们可旨在用于处理基材(特别是片材)的表面,旨在用于制备信息介质,特别是旨在用于制造安全文件的纤维基材。作为这类安全文件的实例,可以提及钞票,它们在其流通期间至少被操作数百次。

[0038] 本发明还描述了一种用于处理制品、尤其是基材的表面的方法,旨在赋予其抗病毒性能,该方法包括将一种或多种组合物施加到所述制品的表面,该组合物包含至少一种PAAE树脂和一种或多种杀生物剂,该杀生物剂包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是季铵盐,例如DDAC。

[0039] 更特别地,本发明的目的在于一种用于处理制品、尤其是基材的表面的方法,旨在赋予其抗病毒性能,该方法包括:

[0040] 将一种或多种组合物施加到所述制品的表面,该组合物包含至少一种PAAE树脂和一种或多种杀生物剂,该杀生物剂包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是季铵盐,例如DDAC;

[0041] 并且形成至少存在于所述经处理的制品的表面上涂层,该涂层至少包含所述PAAE树脂和所述一种或所述多种杀生物剂。

[0042] 如下文所详述的,根据第一实施方案变体,根据本发明的表面处理方法可包括在所述制品的表面上施加如上所定义的根据本发明的单一的抗病毒处理组合物,其至少结合

了所述PAAE树脂和所述一种或所述多种上述杀生物剂。

[0043] 本发明还涉及根据本发明的组合物用于赋予制品的全部或部分表面、特别是基材的至少一面的全部或部分表面以抗病毒性能用途,该组合物包含至少一种PAAE树脂和一种或多种杀生物剂,该杀生物剂包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是季铵盐,例如DDAC。

[0044] 根据另一种实施方案变体,根据本发明的表面处理方法可包括相继施加至少两种不同的组合物,该至少两种不同的组合物包含组合的至少所述PAAE树脂和所述一种或所述多种杀生物剂,干燥步骤可任选地在两个施加步骤之间实施。

[0045] 用于基材表面处理的所述一种或所述多种组合物可更特别地通过喷涂、施胶、浸渍、印刷、在至少部分印刷的表面上套印、表面处理(**surfaçage**)、在待处理表面上涂布或沉积来施加。

[0046] 本发明还涉及一种用于在制品(特别是基材)的至少一面的全部或部分表面上形成抗病毒涂层的方法,所述方法包括将一种或多种组合物施加到所述制品的表面,该组合物包含至少一种PAAE树脂和一种或多种杀生物剂,该杀生物剂包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是季铵盐,例如DDAC。

[0047] 根据其另一个方面,本发明涉及通过如前所述的本发明方法进行表面处理的制品,所述制品尤其是基材,特别是片状基材。

[0048] 特别地,本发明更特别地涉及一种基材,特别是片材,尤其旨在用于制造信息介质,特别是旨在用于制造安全文件(例如钞票)的纤维基材,在其面之一的至少一部分上提供有从根据本发明的抗病毒处理组合物获得的涂层,所述组合物结合了至少一种PAAE树脂和一种或多种杀生物剂,该杀生物剂包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是季铵盐,例如DDAC。

[0049] 本发明还涉及一种用于制造如上定义的基材的方法,包括至少一个在所述基材的至少一面的全部或部分表面上形成涂层的步骤,该涂层结合了至少所述PAAE树脂和所述一种或所述多种根据本发明考虑的杀生物剂,该杀生物剂包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是季铵盐,例如DDAC。

[0050] 此外,如下文所详述,用于本发明表面处理的所述一种或所述多种组合物可包含一种或多种额外化合物,特别是就其施加模式及其预期目的而言。

[0051] 例如,当在旨在通过表面处理施加到基材表面的组合物的情况下,所述组合物优选包含优选掺入甘油的水性表面处理剂。

[0052] 根据本发明的抗病毒处理组合物可以是例如清漆、特别是套印清漆、油墨或生漆(laque)的组合物,尤其是水性组合物。

[0053] 除了所述PAAE树脂和所述一种或所述多种杀生物剂、特别是上述杀生物剂的所述组合之外,根据本发明的组合物还可包含在这种类型的涂层配制剂中常规考虑的组分中的至少一种,例如至少一种粘结剂,如下文所述的。

[0054] 根据本发明的抗病毒处理组合物及其实施用于处理制品(尤其是基材)的表面的其他特性、变体和优点在阅读以下说明书和实施例时将变得更加清楚,这些实施例以说明的方式给出并且不限制本发明。

[0055] 在下文中,表述“在...和...之间(*compris entre...et...*)”、“从...至...”

(allant de...à...)”和“从...至...变化(variant de...à...)”是等同的并且应理解为包括边界值在内,除非另有说明。

[0056] 抗病毒处理组合物

[0057] 如前所述,本发明为了实现特别有利的抗病毒性能而将至少一种PAAE树脂与一种或多种杀生物剂结合,该杀生物剂包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是DDAC。

[0058] PAAE树脂

[0059] 根据本发明的组合物可包含一种或多种聚酰胺-聚胺-表氯醇树脂,称为PAAE树脂。

[0060] 在下文中,除非另有说明,否则术语“PAAE树脂”表示单一PAAE树脂或至少两种PAAE树脂的混合物。

[0061] 如前所述,聚酰胺-聚胺-表氯醇树脂,也称为“聚酰胺-胺-表氯醇”树脂,通常用于造纸业,被引入纤维素纤维基材的本体中,以赋予纸材料耐湿性。

[0062] 根据本发明使用的PAAE树脂可特别是己二酸、二亚乙基三胺和表氯醇的聚合物。

[0063] 它因而可由己二酸、二亚乙基三胺(DETA)和表氯醇获得。PAAE树脂可经由本领域技术人员已知的合成路线通过以下方式制备:在己二酸和二亚乙基三胺之间进行第一缩合步骤,然后使由此形成的聚酰胺-聚胺树脂与表氯醇反应以形成所述PAAE树脂。

[0064] PAAE树脂也可商购。例如,可以提及Kemira公司以标号**FennoStrenght[®]XO**销售的树脂。

[0065] 优选地,PAAE树脂具有低的氯化物比率。以标号**FennoStrenght[®]XO**销售的树脂尤其如此。这种具有低氯化物比率的树脂在钞票领域是特别有利的,以限制安全元件、特别是磁性元件如安全线(有时对腐蚀敏感)的腐蚀风险。

[0066] 根据本发明的抗病毒处理组合物可尤其包含0.015-0.6%干重、特别是0.075-0.45%干重、更特别是0.075-0.3%干重的PAAE树脂,相对于所述组合物的总重量计。

[0067] 术语“干重”,也被称为“活性物质重量”,旨在表示所述化合物的质量含量,不含在其中配制其的任何挥发性溶剂,例如水。

[0068] 根据本发明的表面处理组合物中PAAE树脂的量优选为0.24-8.82%干重,特别是1.2-6.66%干重,更特别是1.2-4.6%,相对于该组合物的总干重计。

[0069] 组合物的总干重是指在所述组合物的配制剂中所含的化合物的质量之和,排除挥发性溶剂,特别是水。这些挥发性溶剂在根据本发明的涂层的形成过程中,在施加到制品的表面的组合物干燥之后被消除。

[0070] 以相对于根据本发明的组合物的总干重的干重百分比表示的给定化合物的含量因此对应于所述化合物相对于由所述组合物形成的涂层的干重的干重质量百分比。

[0071] 杀生物剂

[0072] 如上所述,根据本发明的抗病毒处理组合物包含作为杀生物剂的至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是季铵盐,例如二癸基二甲基氯化铵(DDAC)。

[0073] 本发明含义中的术语“杀生物剂”或“杀生物试剂”等同于术语“抗微生物剂”,通常

表示在调节和/或抑制微生物的生长和/或降低微生物密度方面有效的所有试剂,所述微生物例如是病毒、真菌、细菌、酵母等。

[0074] 如根据本发明考虑的杀生物剂或杀生物剂的组合有利地对病毒具有抗微生物作用,换言之具有抗病毒或杀病毒活性,特别是同时针对裸病毒和包膜病毒。

[0075] 基于银的化合物(特别是银盐)和基于季铵的化合物(特别是季铵盐)已知作为抗微生物剂和/或杀微生物剂,特别是作为细菌抑制剂(或抗菌剂)和/或杀菌剂。

[0076] 具有抗微生物性能的基于银的化合物是本领域技术人员已知的。

[0077] 其可特别涉及银盐,特别是选自硝酸银、氯化银或硫代硫酸银。优选地,根据本发明用作抗微生物剂的银盐是氯化银。

[0078] 其还可涉及负载颗粒形式的银。银(零氧化态)更特别地由颗粒无机材料负载,所述颗粒无机材料例如选自沸石和玻璃,尤其是磷酸盐玻璃。

[0079] 负载银或掺杂银的材料颗粒尺寸优选小于 $10\mu\text{m}$,更优选小于 $5\mu\text{m}$ 。该颗粒尺寸尤其可通过SEM成像或DLS(动态光散射)来测量。该颗粒尺寸可更特别地由直径D98定义,即下述这样的直径:该直径使得98%重量的颗粒具有小于所述直径的尺寸。

[0080] 材料中氧化态为零的银的负载比率尤其为0.5%-3%,特别是1.0%-2.5%,以重量计,相对于其总负载重量计。

[0081] 特别地,根据本发明用作抗微生物剂的银是由玻璃、优选磷酸盐玻璃制成的颗粒材料负载的银。更确切地,银金属是磷酸盐玻璃基质中的银颗粒的形式。这种基质具有对 Ag^+ 银离子可渗透的优点,从而允许 Ag^+ 银离子通过/迁移。这些具有杀菌活性的 Ag^+ 离子是通过使分散在表面处理组合物中的氧化态为零的银与环境湿气接触或在污染过程(例如尤其来自痰液的液滴)中产生。

[0082] 这种类型的材料尤其由Thomson Research Associates Inc.公司以名称Ultrafresh CA16出售。

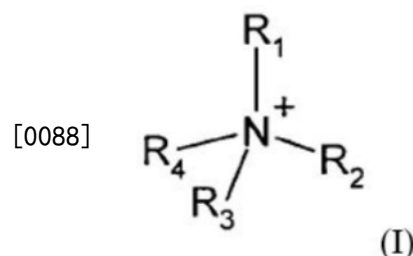
[0083] 基于季铵的化合物(特别是季铵盐)还已知被作为抗微生物剂和/或杀生物剂,并且更特别地作为细菌抑制剂(或抗菌剂)和/或杀菌剂和/或真菌抑制剂(或抗真菌剂)和/或杀真菌剂。

[0084] 其更特别地涉及聚合或非聚合季铵盐。

[0085] 该季铵盐通常包含至少一种具有合适阴离子X的季铵阳离子。

[0086] 该阳离子更特别地具有下式:

[0087] [Chem 1]



[0089] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可具有各种性质。例如, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可彼此独立地选自烷基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、环烷基、芳族或非芳族杂环、或者烯基,所述基团可以是取代的或未取代的、线性的或支化的,并且任选地被一个或多个杂原子、例如被一个或多个氧原子或

被一个或多个次磷酸酯基团中断。

[0090] 另外可选地,基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的两个或更多个可以与携带它们的氮原子一起形成取代或未取代的杂环。

[0091] 根据一种特别的实施方案,基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是烷基,优选是线性的,特别具有 C_1 - C_{20} 。

[0092] 基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 总共包含至少四个碳原子。特别地,基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的碳原子总数可以是至少10个。优选地,基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少之一、特别是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的两个包含6-20个碳原子,特别是8-18个碳原子。

[0093] 季铵盐的阴离子可尤其选自卤化物如氯化物、氟化物、溴化物或碘化物的阴离子以及磺酸根阴离子。优选地,季铵盐的阴离子可以是氯化物。

[0094] 非聚合季铵盐可更特别地具有下式

[0095] [Chem 2]

[0096] $(CH_3)_n(A)_mN^+X^-$,

[0097] 其中A为如上针对 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 所定义;X⁻是如上所定义的阴离子,n是1-3、优选2或3的整数;m是1-3、优选1或2的整数,条件是n+m之和等于4。当m为2或3时,基团A可以相同或不同,特别是相同的。

[0098] 优选地,根据本发明用作抗微生物剂的季铵盐可具有式 $(CH_3)_n(A)_mN^+X^-$,其中n是2,m是2,并且A是相同或不同的,如以上针对 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 所定义。

[0099] 特别地,A是相同或不同的,特别是相同的,可表示 C_6 - C_{20} 、特别是 C_8 - C_{18} 、尤其是 C_8 - C_{12} 的线性烷基。

[0100] 作为实例,可以提及二癸基二甲基氯化铵(DDAC)、二辛基二甲基氯化铵、辛基癸基二甲基氯化铵。

[0101] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的抗病毒处理组合物使用至少二癸基二甲基氯化铵(DDAC)。

[0102] 基于季铵的化合物也可以是聚合季铵盐,即其化学式包含重复的“季铵”结构部分的化合物。

[0103] 这种所谓聚合的季铵盐可衍生自至少一种式(I)的化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少之一具有可聚合的官能团,特别是具有烯属不饱和度的官能团,更特别地选自(甲基)丙烯酸酯和烯丙基官能团。

[0104] 特别地,基于季铵的化合物可通过聚合至少一种上述式(I)的季铵盐来获得,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的两个是具有烯丙基官能团的基团,特别是烯丙基;其他优选为烷基,特别具有 C_1 - C_6 ,尤其具有 C_1 - C_4 ,特别是甲基。

[0105] 根据一种特别的实施方案,基于季铵的化合物是二烯丙基二烷基氯化铵的聚合物。特别地,它可以是称为聚DADMAC的二烯丙基二甲基氯化铵的聚合物。

[0106] 该聚DADMAC可在过氧化物作为催化剂的存在下通过DADMAC的自由基聚合来合成;或者可商业获得。

[0107] 因此,根据本发明的组合物可包含至少一种杀生物剂,该杀生物剂选自银盐,特别是氯化银,呈负载颗粒形式的银,特别是由颗粒无机材料如玻璃并且优选磷酸盐玻璃负载的银;聚合或非聚合季铵盐,特别选自二癸基二甲基氯化铵(DDAC)和二烯丙基二烷基氯化

铵聚合物,例如二烯丙基二甲基氯化铵聚合物(聚DADMAC)及其混合物。

[0108] 根据本发明的抗病毒处理组合物优选包含所述一种或所述多种基于银的杀生物化合物、特别是银盐型的杀生物化合物和/或所述一种或所述多种基于季铵的杀生物化合物、特别是季铵盐型的杀生物化合物,其量为0.004-1%干重,特别是0.004-0.75%干重,相对于该处理组合物的总重量计。

[0109] 优选地,所述一种或所述多种基于银的杀生物化合物、特别是银盐型的杀生物化合物的存在量为0.004-0.04%干重,特别是0.004-0.02%干重,相对于该处理组合物的总重量计。

[0110] 优选地,所述一种或所述多种基于季铵的杀生物化合物、特别是如上定义的杀生物化合物如DDAC的存在量为0.05-1%干重,特别是0.25-0.75%干重,相对于该处理组合物的总重量计。

[0111] 所述一种或所述多种基于银的杀生物化合物、特别是银盐型的杀生物化合物和/或所述一种或所述多种基于季铵的杀生物化合物、特别是如上定义的杀生物化合物优选占0.07-18%干重,特别是0.07-14%干重,相对于该抗病毒组合物的总干重计。

[0112] 优选地,所述一种或所述多种基于银的杀生物化合物、特别是银盐型的杀生物化合物的存在量为0.07-0.7%干重,特别是0.07-0.35%干重,相对于该抗病毒组合物的总干重计。

[0113] 优选地,所述一种或所述多种基于季铵的杀生物化合物、特别是如上定义的杀生物化合物如DDAC的存在量为0.8-18%干重,特别是4-14%干重,相对于该抗病毒组合物的总干重计。

[0114] 如前所述,根据一种优选实施方案,根据本发明的组合物包含杀生物剂的组合,该杀生物剂包括:

[0115] • 至少一种基于银和/或基于季铵的化合物,特别是如上所定义的;和

[0116] • 至少3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(IPBC)和/或二碘甲基对甲苯基砒(DIMTS)。

[0117] IPBC和DIMTS已知更特别地作为真菌抑制剂和/或杀真菌剂。

[0118] 因此,根据本发明的抗病毒处理组合物优选结合了:

[0119] -至少一种PAAE树脂;

[0120] -至少一种细菌抑制剂和/或杀菌剂,选自基于银的化合物、特别是银盐如氯化银、基于季铵的化合物、特别是聚合或非聚合季铵盐如DDAC或聚DADMAC、及其混合物;

[0121] -至少一种真菌抑制剂和/或杀真菌剂,选自3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(IPBC)、二碘甲基对甲苯基砒(DIMTS)及其混合物。

[0122] 3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(也被称为“碘丙炔基丁基氨基甲酸酯”并且被标记为“IPBC”)和二碘甲基对甲苯基砒(也被称为对[(二碘甲基)磺酰基]甲苯并且被标记为“DIMTS”)通常已知作为真菌抑制剂和/或杀真菌剂以及抑藻剂和/或杀藻剂。它们通常以水性分散体的形式存在。

[0123] 这样的杀生物剂是可商业获得的。

[0124] 根据本发明的抗病毒处理组合物优选包含IPBC和/或DIMTS,其量为0.1-0.6%干重,特别是0.2-0.6%干重,相对于该组合物的总重量计。

[0125] 特别地,根据本发明的组合物中IPBC和/或DIMTS的量可占1.9-10.5%干重,特别是1.9-3.77%干重,相对于该组合物的总干重计。

[0126] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的抗病毒处理组合物包含至少一种基于银的化合物,特别是银盐,尤其是氯化银,以及至少IPBC。

[0127] 根据另一特别的实施方案,根据本发明的组合物包含至少一种基于季铵的化合物,特别是季铵盐,尤其是DDAC,以及至少IPBC。

[0128] 根据另一特别的实施方案,根据本发明的组合物包含至少一种银盐,特别是氯化银,以及至少DIMTS。

[0129] 根据另一特别的实施方案,根据本发明的组合物包含至少一种基于季铵的化合物,特别是季铵盐,特别是DDAC,以及至少DIMTS。

[0130] 应理解,根据本发明的组合物可包含一种或多种除上述特定化合物之外的额外杀生物剂。

[0131] 这些杀生物化合物可以是各种性质的,只要它们不影响所述PAAE树脂与上述基于银的化合物和/或基于季铵的化合物(必要时与IPBC和/或DIMTS组合)的根据本发明的组合的效果。

[0132] 当然,还选择这些试剂是因为在根据本发明的使用条件下它们对人类无害。

[0133] 这些额外杀生物剂可选自细菌抑制剂、杀菌剂、真菌抑制剂、杀酵母剂、杀真菌剂和/或杀病毒剂。

[0134] 它们可包括例如基于异噻唑啉或异噻唑啉酮衍生物的化合物,基于壳聚糖或几丁质衍生物的化合物、锌沸石、三氯生及其混合物。

[0135] 根据本发明的组合物可特别包含一种或多种辅助杀病毒剂,例如天然来源的杀病毒剂。

[0136] 作为根据本发明可考虑的对人类致病的病毒的实例,可更特别地提及冠状病毒(例如SARS-COV-2、HcoV-OC43或HcoV-229E)、逆转录病毒、巨细胞病毒、轮状病毒、副粘病毒、脊髓灰质炎病毒、汉坦病毒、柯萨奇病毒、脑心肌炎病毒、小核糖核酸病毒、包括鼻病毒、DNA或RNA病毒、特别是黄病毒科、艾滋病病毒、埃博拉病毒、流感病毒、天花病毒、黄热病病毒、丙型肝炎病毒、疱疹病毒、EB病毒、水痘-带状疱疹病毒、风疹病毒和猿猴病毒40或SV40。

[0137] “天然来源的杀病毒剂”是指自然界中已经存在的或可由自然界中存在的天然化合物合成的任何杀病毒剂。

[0138] 本发明范围内可用的天然来源的杀病毒剂因而可通过从含有它们的天然介质中提取和纯化或通过从天然化合物合成而获得。

[0139] 这类杀病毒剂的实例特别包括甘油一月桂酸酯,其可通过由甘油和月桂酸合成而获得。

[0140] 本发明含义中的术语“甘油一月桂酸酯(monolaurine)”同时指天然已存在的甘油一月桂酸酯以及由甘油和月桂酸合成的甘油一月桂酸酯。

[0141] 根据一种特别的实施方案,天然来源的杀病毒剂可特别选自甘油一月桂酸酯、乳铁蛋白和具有抗病毒活性的精油,例如月桂精油。

[0142] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的抗病毒处理组合物不包含除所述一种或所述多种基于银离子和/或基于季铵的化合物(必要时与如前所述的IPBC或DIMTS组合)之

外的任何杀生物剂。

[0143] 有利地,由于添加所述PAAE树脂而获得的抗病毒活性增强的效果使得能够考虑使用总量减少的杀生物剂,尤其是杀病毒剂。

[0144] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的抗病毒处理组合物包含的杀生物剂(特别是如根据本发明所考虑的那些)的总干重含量小于或等于1%,特别是0.1-0.7%重量,相对于所述组合物的总重量计。

[0145] 特别地,根据本发明考虑的所述一种或所述多种杀生物剂,特别是所述一种或所述多种银盐和/或季铵盐(任选地与IPBC和/或DIMTS组合)优选占1.5-15%干重,特别是1.5-10%干重,相对于所述组合物的总干重计。

[0146] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的表面处理组合物可包含至少:

[0147] -0.24-8.82%干重、特别是1.2-6.66%干重、更特别是1.2-4.6%干重的一种或多种PAAE树脂;

[0148] -0.07-18干重%、特别是0.07-14%干重的一种或多种细菌抑制剂和/或杀菌剂,选自基于银的化合物,特别是银盐如氯化银,基于季铵的化合物,特别是聚合或非聚合季铵盐如DDAC和聚DADMAC;以及它们的混合物;

[0149] -1.9-10.5%干重、特别是1.9-3.77%干重的一种或多种真菌抑制剂和/或杀真菌剂,选自3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(IPBC)、二碘甲基对甲苯基砒(DIMTS)及其混合物,

[0150] 所述含量相对于所述组合物的总干重来表示。

[0151] 表面处理组合物的配制剂

[0152] 应理解,根据本发明的抗病毒处理组合物的配制剂根据其预期的应用进行调整,例如作为清漆,特别是作为套印清漆、油墨、生漆等,以及根据所考虑的用所述组合物处理基材表面的应用模式进行调整,如下文所述。

[0153] 根据本发明的组合物优选为流体组合物,特别具有在60°C下测量的粘度为30mPa.s-40Pa.s,特别是50mPa.s-25Pa.s。

[0154] 组合物的粘度可通过常规方法测量。适当的测量方法和设备的选择(特别是关于所考虑组合物的粘度等级)显然落在本领域技术人员的能力范围内。

[0155] 例如,对于粘度明显低于2Pa.s的组合物来说,在100rpm下使用2号转子的Brookfield粘度计(ISO 2555)是优选的测量装置。

[0156] 此粘度可以根据组合物的目的及其应用方式进行调节。

[0157] 根据本发明的处理组合物的粘度尤其可以通过与根据本发明所需的化合物相关的溶剂介质的性质和/或用量来调节,或者通过添加和调节粘结剂(如果存在于根据本发明的组合物中的话)的量来调节。

[0158] 溶剂介质

[0159] 根据本发明的抗病毒处理组合物可包含水性或有机溶剂介质。该溶剂介质特别根据目标组合物的类型来选择。

[0160] 该溶剂介质可以是单相介质或两相介质。例如,根据本发明的溶剂介质可以是水包油或油包水乳液的形式。

[0161] 通常,根据本发明的组合物可包含水、有机溶剂、油或其混合物作为溶剂介质。

[0162] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的组合物是水性组合物,溶剂介质优选为

水。特别地,它可在水中包含所述PAAE树脂和根据本发明考虑的所述杀生物剂。

[0163] 额外化合物

[0164] 根据本发明的抗病毒处理组合物还可包含一种或多种额外组分,特别选自所考虑组合物的类型中常规使用的化合物,条件是它们的存在不影响由所述PAAE树脂和所述根据本发明的杀生物剂的组合所赋予的抗病毒性能。

[0165] 所述额外化合物的性能是根据所考虑组合物的类型及其应用方式来选择。

[0166] 优选地,根据本发明的组合物包含至少一种粘结剂,特别是聚合物粘结剂。

[0167] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的组合物还包含至少一种颜料。

[0168] 该粘结剂特别是通常用于纸、清漆和/或油墨加工组合物中的化合物。它们在其中的作用通常是确保颗粒如颜料(如果存在于组合物中的话)的分散,并在干燥和/或交联施加到介质表面的组合物之后有助于形成足够硬度的膜,以确保所述介质的耐久性。

[0169] 该粘结剂可特别地选自树脂、蜡、胶及其混合物。

[0170] 该树脂可特别选自脂环族环氧树脂、丙烯酸树脂、乙烯基树脂、酮树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂和醛树脂。

[0171] 作为可根据本发明使用的蜡,可以提及:

[0172] -植物蜡如巴西棕榈蜡、小烛树蜡、小冠巴西棕榈蜡、日本蜡、可可油或软木或甘蔗纤维蜡;

[0173] -矿物蜡如石蜡、矿脂蜡、褐煤蜡或微晶蜡或地蜡;

[0174] -合成蜡,包括聚烯烃蜡(尤其是聚乙烯蜡),及通过费托合成获得的蜡;

[0175] -有机硅蜡,尤其为取代的线性聚硅氧烷;可提及例如聚醚有机硅蜡,具有16-45个碳原子的烷基或烷氧基二甲聚硅氧烷,烷基甲基聚硅氧烷,例如由DOW CORNING以商标名“AMS C30”出售的C₃₀-C₄₅烷基甲基聚硅氧烷;

[0176] -氢化油;

[0177] -和/或其混合物。

[0178] 作为适于本发明的蜡的示例,尤其可提及烃蜡,如蜂蜡,羊毛脂蜡及中国虫蜡;米糠蜡,巴西棕榈蜡,小烛树蜡,小冠巴西棕榈蜡,梧牙草蜡,浆果蜡,虫胶蜡,日本蜡和漆树蜡;褐煤蜡,橙蜡和柠檬蜡,微晶蜡,石蜡和地蜡;聚乙烯蜡,通过费托合成获得的蜡,以及蜡状共聚物,及其酯。

[0179] 该胶可选自例如阿拉伯胶、黄蓍胶、肉桂胶、藤黄胶、虫胶、山达胶、乳香胶或树脂胶。

[0180] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的组合物,特别是根据本发明的水性组合物,包含至少一种粘结剂,尤其是亲水性粘结剂,特别是聚合物粘结剂,更特别是选自聚醇、优选聚乙烯醇(PVA)的粘结剂。

[0181] 根据本发明的抗病毒处理组合物优选包含相对于该组合物的总重量计为1-40%干重、特别是2-20%干重的一种或多种粘结剂,特别是PVA类型的粘结剂。

[0182] 优选地,相对于所述组合物的总干重,所述一种或所述多种粘结剂,特别是PVA类型的粘结剂以30%-90%干重、特别是50%-80%干重的干重质量比例存在。

[0183] 根据本发明的组合物还可包含至少一种保湿剂。对于旨在通过在基材表面上的表面处理而被施加的组合物来说,情况尤其如此。

- [0184] 保湿剂是一种能够起到保湿或吸湿作用的化合物。
- [0185] 作为这些保湿剂的代表,在本发明的上下文中可以特别考虑多元醇类型的化合物,例如甘油、丙二醇、聚乙二醇、丁二醇、三乙酸甘油酯或山梨糖醇。
- [0186] 根据另一实施方案变体,所考虑的保湿剂选自以下化合物:氧脯胺酸(PCA)及其衍生物(精胺酸PCA、PCA铜、乙基己基PCA、月桂基PCA、PCA镁、PCA钠、及PCA锌等),葡萄糖酸钙,果糖,葡萄糖,异麦芽糖,乳糖,麦芽糖醇,甘露醇,聚葡萄糖,山梨糖醇,蔗糖或木糖醇,甘草酸及其衍生物,组胺酸,玻尿酸及其盐如玻尿酸钠,蚕丝,角蛋白或大豆水解产物,植烷三醇,蚕丝或尿素。
- [0187] 根据一种优选实施方案变体,保湿剂选自多元醇,更特别是甘油。
- [0188] 根据本发明的抗病毒处理组合物可优选包含相对于其总重量计为0.5%-4%干重、例如1%-3%干重的保湿剂,尤其是甘油。
- [0189] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的抗病毒处理组合物可在溶剂介质中、特别是在水性溶剂介质中包含:
- [0190] -至少一种PAAE树脂,
- [0191] -一种或多种杀生物剂,包括至少一种基于银的化合物,特别是银盐,和/或至少一种基于季铵的化合物,尤其是季铵盐,如前所述,特别是至少氯化银和/或DDAC,
- [0192] 并且优选地,至少一种真菌抑制剂和/或杀真菌剂,选自3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(IPBC)、二碘甲基对甲苯基砒(DIMTS)及其混合物;
- [0193] -至少一种粘结剂,特别是聚乙烯醇(PVA);
- [0194] -任选地,至少一种添加剂,特别是至少一种保湿剂如甘油。
- [0195] 优选地,根据本发明的表面处理组合物包含:
- [0196] -0.24%-8.82%干重、特别是1.2%-6.66%干重、更优选1.2%-4.6%干重的一种或多种PAAE树脂;
- [0197] -0.07%-18%干重、特别是0.07%-14%干重的至少一种杀生物剂,选自基于银的化合物,特别是银盐,基于季铵的化合物,特别是季铵盐,及其混合物,特别是至少氯化银和/或DDAC;
- [0198] -任选地,1.9%-10.5%干重、特别是1.9%-3.77%干重的至少一种真菌抑制剂和/或杀真菌剂,选自IPBC和/或DIMTS;
- [0199] -30%-90%干重、特别是50%-80%干重的一种或多种粘结剂,特别是PVA型粘结剂;
- [0200] 所述百分比是相对于所述组合物的总干重表示的。
- [0201] 根据一种特别的实施方案,该抗病毒处理组合物是水性组合物,特别是水性表面处理组合物。它优选包含至少一种保湿剂,特别是甘油。
- [0202] 表面处理方法
- [0203] 如前所述,根据本发明的抗病毒组合物旨在用于制品的表面处理。
- [0204] 根据本发明所考虑的制品或物体特别是易于传播病毒的制品或物体,并且因此是打算被相对频繁地接触或操作的制品。
- [0205] 出于本发明的目的,打算被相对频繁地操作的制品是由同一个人或至少两个不同的个人手动操作至少两次的制品。手动操作(manipulation manuelle)可在于用手的至少

一个部分的至少一次接触,例如抓握。

[0206] 这可涉及基材,特别是旨在用于制造信息介质(例如钞票或卡如智能卡)或者用于包装的基材;塑料物体,例如计算机键盘和鼠标,触摸屏,电话键盘,屏幕和电话听筒,儿童玩具,医疗或健康护理指导,指(趾)甲,乐器,工作服,工具,装饰织物,把手,按钮,包装。

[0207] 所述物体例如由选自玻璃、纸、纸板、塑料、纺织品等的材料制成。

[0208] 根据一种特别的实施方案,本发明涉及基材的表面处理,所述基材特别是片材形式的基材。

[0209] 根据本发明处理的基材可具有各种性质。

[0210] 根据本发明考虑的基材可以是多孔基材,特别是纤维基材,更特别是基于本领域技术人员已知的纤维的纸,所述纤维例如是纤维素基纤维(特别是棉纤维)和/或除纤维素基纤维之外的天然有机纤维和/或合成纤维,例如聚酯或聚酰胺纤维,和/或任选地,矿物纤维如玻璃纤维。

[0211] 特别地,基材,特别是纸型基材,具有 $10\text{g}/\text{m}^2$ 至 $300\text{g}/\text{m}^2$ 、更特别地为 $50\text{g}/\text{m}^2$ 至 $150\text{g}/\text{m}^2$ 、或者甚至为 $65\text{g}/\text{m}^2$ 至 $150\text{g}/\text{m}^2$ 的基重。基重可以通过常规方法测量,例如根据标准ISO 536:2019。

[0212] 根据一种特别的实施方案,根据本发明考虑的基材,特别是片材形式的基材,是基于纤维素基纤维的。

[0213] 根据另一实施方案,根据本发明考虑的基材,特别是片材形式的基材,是基于除纤维素基纤维之外的天然有机纤维的。

[0214] 根据再一实施方案,根据本发明考虑的基材,特别是片材形式的基材,是基于塑料材料(特别是合成纤维)的。

[0215] 该基材可以是塑料膜,尤其是双拉伸聚乙烯基膜,如Arjobex公司销售的**Polyart**[®]材料。这更特别地涉及包括共挤出支撑体的片材,其由至少一种聚合物材料制成,例如包括芯层和至少一个表层,该芯层包括空隙。

[0216] 合成的基材也可以由BOPP(双定向的聚丙烯)制成,特别是BOPP基膜,特别是用于钞票的膜。这类膜例如由CCL Secure公司以名称Guardian以及De La Rue公司以名称Safeguard销售。

[0217] 该基材还可以是多层基材,其特别是层压的或层压结合的。所述多层基材特别包括至少一个基于如前所述的纤维素或塑料材料的层。

[0218] 合成的基材可尤其是多层纸塑混合基材,例如纸塑纸或塑纸塑,例如法国银行以EverFit、Louisenthal公司以hybrid、Landqart公司以Durasafe销售的用于安全文件的基材。

[0219] 根据再一种特别的实施方案,根据本发明考虑的基材是基于矿物纤维的。

[0220] 如前所述,根据本发明考虑的基材可尤其旨在用于制备信息介质,特别是旨在用于被相对频繁地操作的信息介质。

[0221] 根据本发明考虑的信息介质可以是护照、身份证、驾驶执照、通行卡、忠诚卡(carde de fidélité)、影印卡、餐厅卡、游戏卡、收藏卡、支付手段、尤其是支付卡、钞票、代金券或发票、文化或体育活动的门票、真品证书、或者甚至包装、书、地理地图、标签、信封或杂志。

[0222] 本发明最特别地适用于安全文件、特别是钞票的领域。

[0223] 根据本发明考虑的基材因而可以是用于安全文件的基材,特别是用于制造钞票的基材,尤其是片材形式的基材。

[0224] 本发明因而涉及包括根据本发明处理的基材的信息介质,特别是安全文件,尤其是钞票。

[0225] 用于安全文件的基材可包括水印,以及任何其他常规的第一、第二或第三级安全元件。

[0226] 在安全元件当中,一些安全元件可在日光或人造光下通过眼睛检测,而无需使用任何特别的设备。这些额外安全元件包括例如着色的纤维或小板,或完全或部分印刷或金属化的线。这些被称为第一级安全元件。

[0227] 其他类型的安全元件只能使用相对简单的设备来检测,例如使用紫外线(UV)或红外线(IR)发射灯。这些安全元件包括例如纤维、小板、条、线或颗粒。这些安全元件可以是肉眼可见的,也可以是肉眼不可见的,例如在发出365nm波长的Wood灯的照射下发光。这些安全元件被称为第二级元件。

[0228] 其他类型的安全元件需要更复杂的设备来进行检测。例如,当同时或以其他方式受到一个或多个外部激励源时,这些安全元件能够产生特定的信号。信号的自动检测允许在必要时对文件进行验证。这些安全元件例如包括活性材料、颗粒或纤维形式的示踪剂,这些示踪剂当受到光电子、电、磁或电磁激励时能够产生特定的信号。这些安全元件被称为第三级元件。

[0229] 根据本发明的安全文件中存在的安全元件可具有第一级、第二级或第三级安全特征。

[0230] 如前所述,根据本发明的方法是一种表面处理方法。换言之,其旨在形成包含本发明所需化合物的涂层(膜或层),其位于所述制品的表面上和/或该制品的厚度的表面部分中。

[0231] 根据本发明的表面处理方法的因而可包括将所使用的所述组合物渗透到基材厚度的表面部分中。优选地,根据本发明的用于表面处理的所述组合物以小于其厚度的15%、特别是小于其厚度10%渗透到基材中。

[0232] 根据本发明的表面处理方法的因此与“本体”处理不同,后者通常在制造阶段将一种或多种化合物掺入基材的本体中,例如在纸介质的生产过程中掺入到纤维悬浮液中。

[0233] 优选地,根据本发明的表面处理方法的导致涂层至少存在于所述经处理的制品的表面上,优选地仅存在于所述制品的表面上(无渗透)。

[0234] 特别地,根据本发明的方法不包括用于形成叠加在根据本发明形成的抗病毒涂层上的一个或多个层的任何步骤,所述抗病毒涂层至少包含所述PAAE树脂和所述杀生物剂。

[0235] 因此,根据本发明处理的制品在其至少一个面上具有所述表面涂层;换言之,所述抗病毒涂层形成根据本发明处理的制品的外表面的至少一部分。

[0236] 根据本发明的表面处理方法的更特别地通过以下方式进行:将一种或多种组合物施加到所述制品的待处理表面上,所述组合物至少包含根据本发明考虑的所述PAAE树脂和至少所述杀生物剂,然后进行干燥步骤。

[0237] 根据本发明形成的涂层可通过如下方式获得:施加如前所述的根据本发明的抗病

毒处理组合物,特别是根据本发明的单一的抗病毒处理组合物,或者另外可选地,相继施加至少两种不同的组合物。

[0238] 因此,根据一种特别的实施方案,根据本发明的抗病毒处理方法包括施加如上定义的根据本发明的抗病毒处理组合物,该组合物包含至少所述PAAE树脂和至少所述杀生物剂,该杀生物剂包含至少一种基于银的化合物和/或基于季铵的化合物,例如氯化银和/或DDAC;然后进行干燥步骤。

[0239] 在另一种特别的实施方案中,根据本发明的抗病毒处理方法包括相继施加至少两种不同的组合物,所述组合物组合地包含至少所述PAAE树脂和至少所述根据本发明考虑的杀生物剂;干燥步骤任选地在两个施加步骤之间进行;然后进行干燥步骤。

[0240] 在将至少两种不同组合物用于本发明的抗病毒处理的情况下,每种组合物可具有如先前针对根据本发明的组合物所指出的特征,特别是在溶剂介质和任何存在的额外化合物的性质方面。

[0241] 应理解,调整使用组合物的条件以允许形成如从根据本发明的单一抗病毒处理组合物获得的涂层,所述涂层结合了根据本发明所需的所有化合物,以导致所述PAAE树脂增强抗病毒活性方面的所需效果的表现。

[0242] 所述组合物可通过如下方式施加到所述制品的表面,特别是所述基材的表面:喷涂、施胶、浸渍、印刷(例如通过胶版印刷、凹版印刷、柔性版印刷);在至少部分印刷的表面上进行套印,例如通过柔性版套印;表面处理,在待处理的表面上涂布或沉积。

[0243] 应理解,用于根据本发明的表面处理的所述组合物的施加模式是根据其表面要被处理的制品的性质来调节的。

[0244] 优选地,所述组合物,特别是用于施加到基材(特别是纤维基材)的表面的组合物,通过表面处理、施胶或涂布来施加。

[0245] 任何允许进行这种处理的装置都可以用于施加组合物,例如浸渍机、施胶压榨机(size press)、气刀涂布机、刮刀涂布机、幕式涂布机、凹版涂布机(凹版印刷)、丝网印刷机和柔性版印刷机。

[0246] 该处理可局限于该制品的表面的一部分,或者应用于该制品的整个表面。对于基材(特别是片状基材)的处理,该处理可定位在基材的至少一个面的一部分上,并且一般地,更特别地定位在旨在被接触或操作的面上。

[0247] 通常,干燥步骤是在将所述组合物施加到制品表面之后进行的,这个干燥步骤尤其旨在去除所述组合物中存在的溶剂。

[0248] 根据本发明的抗病毒处理组合物可构成例如清漆(尤其是套印清漆)、油墨、生漆或油漆的组合物,尤其是水性组合物。

[0249] 尤其取决于组合物中存在的粘结剂的性质,它可以是例如纤维素、聚氨酯或丙烯酸系清漆或油墨。

[0250] 优选地,当特别地如上所述处理基材的表面时,在基材(特别是片状基材)的两个相对面上进行该处理。

[0251] 根据一种特别的实施方案,根据本发明的基材(特别是纤维基材,例如纸张的形式)的表面处理方法可包括在所述基材的至少一个面上、特别是所述基材的两个相对面上沉积根据本发明的抗病毒处理组合物,优选如前所述的水性组合物,优选地通过表面处理、

施胶或涂布来进行。

[0252] 沉积物可例如使用施胶压榨机来产生。

[0253] 在施加本发明的组合物之前,纤维基材可能已经经历了预先处理,特别是浸渍、表面处理、施胶或涂覆,特别是涂布。

[0254] 根据一种实施方案变体,该表面处理方法可包括优选通过表面处理、施胶或涂布来相继沉积两种组合物,一种组合物包含至少根据本发明考虑的所述杀生物剂或所述杀生物剂的组合,另一种组合物包含至少所述PAAE树脂,干燥步骤任选地在两个沉积步骤之间进行。

[0255] 沉积物可例如使用施胶压榨机来产生。

具体实施方式

[0256] 以下给出的实施例是作为本发明的非限制性说明而呈现的。

[0257] 实施例

[0258] 实施例1

[0259] 经处理的纸的制备

[0260] 所有基材均是由可适合作为制造钞票用纸的纸张来制备的。

[0261] 该纸张在“圆形”造纸机上形成,具有包括允许制作水印的图案的线,如下所示:

[0262] -将棉纤维浆悬浮在水中并在60°C的SHOEPER-RIEGLER下精制,

[0263] -加入耐湿剂,以相对于棉纤维表示为约2.5%干重的聚(酰胺-胺-表氯醇)树脂,

[0264] -虹彩小片(planchettes)也被引入到这种悬浮液中;

[0265] -当片材形成时,使用已知技术引入窗口线,从而使其出现在纸表面上的某些窗口中;和

[0266] -将片材在约100°C下干燥。

[0267] 如此制备的基材在施胶压榨机中相继用下表1中所示的配制剂1和2处理。

[0268] 所述配制剂通过将各种化合物在水中混合来制备。含量以相对于每种配制剂总重量的活性物质重量或“干重”表示。

[0269] 使用施胶压榨机将它们相继施加到纸基材的两个面,然后在105°C下干燥10分钟。

[0270] [表1]

| 配制剂 | CC1 | CC2 | I1 | I2 |
|---------------------------|------------|------|------|------|
| 1号配制剂 | %干重 | | | |
| PVA 28-99* 10% 烧煮的 (cuit) | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 |
| PVA 25-88* 10% 烧煮的 | 2.40 | 2.40 | 2.40 | 2.40 |
| IPBC (20%溶液) | 0.52 | - | 0.52 | 0.52 |
| AgCl (包含 4%AgCl 的溶液) | 0.01 | - | 0.01 | 0.01 |
| 甘油 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 |
| 2号配制剂 | %干重 | | | |
| PVA 28-99* 10% 烧煮的 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| PAAE (15%) | - | 0.33 | 0.17 | 0.33 |
| 甘油 | 2.20 | 2.20 | 2.20 | 2.20 |
| 60°下的粘度 ⁽¹⁾ | 28.3 | 33.8 | 28.8 | 33.8 |

[0272] *对于PVA,前两个数字给出4%的粘度,后两个数字给出水解度,以%表示。

[0273] ⁽¹⁾使用Brookfield粘度计测量的粘度,使用2号转子,在100rpm下(ISO 2555)。

[0274] 实施例2

[0275] 抗病毒活性的评价

[0276] 如下评价所有经处理的基材的抗病毒活性。

[0277] 对MS2噬菌体的抗病毒活性

[0278] 对MS2噬菌体(裸病毒家族的细菌病毒)的抗病毒活性的测试基于标准ISO18184:2019-06。

[0279] 原理如下:将MS2噬菌体沉积在待测试的介质上,然后就在将噬菌体与测试的介质接触后在 $t=0$ 时第一次评价活性MS2噬菌体的数目,然后在接触18小时后第二次评价。

[0280] 为了评价在给定时间待测试的介质上活性MS2噬菌体的数目,将这些介质放置在具有作为MS2噬菌体宿主性能的特定细菌存在的情况下:培养后裂解区或病毒板(或PFU,表示“空斑形成单位”)的数目的测量,然后可以确定所需量的MS2噬菌体。

[0281] 因此可以推导出如下定义的抗噬菌体活性(标记为A):

[0282] $A = \log(C_{18}) - \log(E_{18})$

[0283] 其中 C_{18} 是在未处理的对照样品(非活性聚醚砜(PES))上进行三次测试获得的病毒空斑(PFU)的平均数目;

[0284] 并且 E_{18} 是在与根据实施例1处理的每种介质接触18小时后三次测试获得的病毒空斑(PFU)的平均数目。

[0285] 将根据实施例1处理的每种介质获得的抗病毒活性结果整理在下表2中。

[0286] 对人类冠状病毒Hcov-OC43的抗病毒活性

[0287] 对人类冠状病毒Hcov-OC43(一种代表SARS-COV2所属冠状病毒家族的包膜病毒)的抗病毒活性测试基于标准ASTM E 1053。

[0288] 细胞培养感染性测试

[0289] 使用人回盲结肠直肠腺癌细胞系HCT-8(ATCC CCL-244)作为宿主,使用最大或然数(NPP)法繁殖和计数人冠状病毒Hcov-OC43。细胞在6孔板中的细胞培养瓶中生长。

[0290] 为了计数,根据标准方法9510(APHA,2012,相当于更新的EPA/600/R-95/178和EPA/600/4/84/013)中描述的测定方法,将病毒计数为感染单位。

[0291] 简言之,将含病毒样品的等分试样接种到新鲜制备的HCT8细胞单层上(约90%汇合)。然后将细胞在dMEM(Dulbecco的改良的Eagle培养基)中孵育;2%胎牛血清培养基(FBS,Mediatech,USA),在35°C和5%CO₂下,10-14天。定期在显微镜下监测细胞是否有变性迹象。瓶中显示出感染性迹象的细胞(细胞病变效应,CPE)被计数为阳性(+),没有任何CPE的细胞被计数为阴性(-)。然后使用NPPCALC软件(版本0.0.0.23)计算样品中感染性病毒的最大或然数。

[0292] 对于实验来说,冷冻的病毒原液(通常为 1×10^8 IU/ml)在35°C的水浴中快速解冻。该病毒悬浮液含有2%的FBS,并在解冻15分钟内使用。通过在PBS中进行十倍系列稀释来计数病毒悬浮液,然后将其接种到HCT8细胞上,如上所述。

[0293] 经处理的纸样品的评价

[0294] 评价测试改编自ASTM方案E 1053(“Standard Practice to Assess Virucidal Activity of Chemicals Intended for Disinfection of Inanimate,Nonporous

Environmental Surfaces”)。

[0295] 特别地,将测试纸切成25mm见方的切片。将每个经处理的测试纸的三个切片和参考纸(非活性棉纸)的两个切片放置在直径为100mm的无菌皮氏培养皿中。将100ml的病毒悬浮液均匀地施加到待评价的每个纸切片的表面上;接种物在距离样品边缘至少5mm处施用。将接种物干燥1小时,盖上皮氏培养皿,在20-22℃下在生物安全室中再孵育4小时(总接触时间为5小时)。然后,将每个样品(三个经处理的纸切片和两个对照切片)转移到含有10ml 无菌D/E中和汤的50ml锥形底离心管(Corning,USA)中。

[0296] 将收集的样品放置在轨道振荡器上并低速振荡15分钟。随后,在PBS中制备10倍稀释的悬浮液。使用前面描述的最大或然数(NPP)法确定样品中存活(感染)病毒单位的数目。

[0297] 抗病毒活性如下定义:

[0298] [Math 1]

$$[0299] A = \log(NPP_{\text{témoin}}) - \log(NPP_{\text{traité}})$$

[0300] 其中NPP是在接触5小时后如前所述测定的对照纸(NPP_{témoin})和经处理的测试纸(NPP_{traité})的病毒感染单位的最大或然数的评价样品的平均值。

[0301] 结果如下表2所示:

[0302] [表2]

| 经处理的纸 | | CC1 | CC2 | I1 | I2 |
|------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| 对 MS2 噬菌体的抗病毒活性 | A (log) | 0.41 log | 0.04 log | 0.64 log | 0.84 log |
| | PFU 下降% | 61.44% | 8.85% | 77.02% | 85.67% |
| 对冠状病毒 Hcov-OC43 的抗病毒活性 | A (log) | 4.2 log | 1.71 log | 4.2 log | 4.2 log |
| | NPP 下降% | >99.999% | 99.70% | >99.999% | >99.999% |

[0304] 杀生物剂AgC1和IPBC的组的抗病毒活性看来太强,以致不能区分用根据本发明处理的纸I1和I2和不符合的纸CC1所获得的结果。因此,在接触5小时后获得100%的Hcov-OC43冠状病毒死亡率。

[0305] 对MS2噬菌体的抗病毒活性测试显示PAAE树脂的存在对抗病毒活性增强的影响。因此,与其表面处理不包括使用PAAE树脂的不符合的纸CC1相比,根据本发明处理的纸I1显示出对MS2噬菌体的显著改善的抗病毒活性。

[0306] 通过使用更高的PAAE树脂含量(I2经处理的纸)进一步增强了这种抗病毒功效。

[0307] 根据改编自标准ISO 21702:2019的方案,对冠状病毒SARS-COV2和HcoV-229E的I1纸测试分别显示出1.6log和2.5log的抗病毒活性。