

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

310 209

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

C09D 5/14 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C09D 183/10 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C09B 47/04 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2021-586
(22) Přihlášeno: 21.12.2021
(40) Zveřejněno: 28.06.2023
(Věstník č. 26/2023)
(47) Uděleno: 10.10.2024
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 20.11.2024
(Věstník č. 47/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
L. Kubáč et al. Alternative antimicrobial systems based on photoactive materials. In: NICE 2014, 16.10.2014, Nice; L. Kubáč et al. Photoactive TiO2 and its application for self-cleaning fabrics with long-term stability. In: NANOCON 2013, 16.10.2013-18.10.2013, Brno.
CZ 2014-111 A3; CZ 2012-762 A3.

(73) Majitel patentu:
Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ
SYNPO, akciová společnost, Pardubice, Zelené
Předměstí, CZ
Vysoké učení technické v Brně, Brno, Veveří, CZ
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ
Ing. Libor Vošický, Brno, Veveří, CZ
Ing. Martin Kubů, Brno, Komín, CZ

(72) Původce:
Ing. Libor Vošický, Brno, Veveří, CZ
Ing. Martin Kubů, Brno, Komín, CZ
Ing. Radka Kořínková, Tuněchody, CZ
Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D., Rybitví, CZ
Ing. Jakub Opršal, Ph.D., Pardubice, Mnětice, CZ
Ing. Kateřina Zetková, Pardubice, Zelené
Předměstí, CZ
Ing. Martina Pummerová, Ph.D., Uherský Brod, CZ
prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D., Zlín, CZ
prof. Ing. Michal Veselý, CSc., Brno, Nový
Lískovec, CZ
doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D., Brno, Líšeň, CZ

(74) Zástupce:
artpatent, advokátní kancelář s.r.o., Dukelských
hrdinů 976/12, 170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
Vodouředitelný hybridní lak

(57) Anotace:
Vodouředitelný hybridní lak na bázi termoreaktivního silikon-akrylurethanového polymeru obsahující biocidní látku, přičemž současně obsahuje buď fotoaktivní složkou na bázi nesubstituovaného ftalocyaninu s centrálním atomem hliníku nebo zinku, která je v laku ve formě vodné disperze s velikostí částic od 100 do 200 nm, nebo současně obsahuje fotoaktivní složku na bázi hydroxyethylmethakrylátovou skupinou nebo piperazinovou skupinou substituovaného ftalocyaninového derivátu s centrálním atomem zinku o koncentraci od 0,05 do 1,0 % hmotn. Fotoaktivní složka je přes substituent provázána s termoreaktivní silikonakrylurethanovou maticí.

Vodouředitelný hybridní lak

Oblast techniky

5

Vynález se týká oblasti širokopásmové ochrany před ulpěním bakterií, virů a/nebo kvasinek, konkrétně se týká vodouředitelného hybridního laku vhodného pro aplikaci na často kontaminované povrchy veřejně přístupných zařízení.

10

Dosavadní stav techniky

Mezi nejčastější formy přenosu nakažlivých chorob způsobených přenosem bakterií, virů nebo kvasinek patří vedle kapének také přenos přes kontaminované povrchy veřejně přístupných zařízení, jako jsou madla nebo zábradlí ve veřejných prostorech, případně dotykové displeje obrazovek v bankách, na úřadech, ve školách, v obchodech nebo provozovnách rychlého občerstvení. Tyto povrchy se vyznačují tím, že se na nich postupně vytváří vrstva biofilmu, ve kterém sledované mikroorganismy ulpívají a mají příhodné podmínky pro přežití a možný další přenos na nového nositele. Přestože je dlouhodobá snaha takové prostory pravidelně udržovat, účinek dezinfekčního zásahu je velmi krátkodobý a ve velmi krátkém časovém intervalu po dezinfekčním zásahu dochází k rychlému růstu nebezpečí nového ulpění a následného přenosu nakažlivých chorob v důsledku kontaktu přes kontaminovaný povrch.

Standardní antimikrobiální nebo biocidní postupy ochrany povrchů jsou založeny na použití biocidních látek obsažených v biocidních přípravcích. Jedná se o sloučeniny, které mají přímé účinky na určitý typ mikroorganismů a v definované koncentraci jsou schopny eliminovat jejich množení. Takový typ postupu se označuje jako biostatický účinek. Další možností je, že biocidní látky způsobí kompletní destrukci ulpělého mikroorganismu, tedy se jedná o biocidní efekt. Biocidní přípravky podléhají schvalovacímu procesu a na trh nesmí být uveden přípravek, který by nebyl předem prověřen a pro daný typ aplikace schválen. Přesto je možno sledovat dlouhodobou snahu eliminovat tyto přípravky z běžného provozu z důvodu často negativních účinků na lidské zdraví, jako jsou dermatologická onemocnění. Eliminace těchto přípravků je také z důvodu jejich ekotoxicity. Toho je dosaženo pomocí výrazného snížení koncentrace biocidních látek v biocidních přípravcích ve sledovaných aplikacích. Příslušná legislativa nakonec též předepisuje maximální možné koncentrace v definovaných aplikacích ze zdravotnického hlediska, přičemž koncentrace biocidních látek je spíše pod limitem zaručujícím alespoň biostatický účinek.

Nevýhodou biocidních přípravků obsahujících biocidní látky je také to, že mikroorganismy si časem vytváří rezistenci vůči efektu dané látky. Tento jev je umocněn situací, kdy jsou biocidní látky do systému dávkovány v limitních koncentracích z výše uvedených zdravotních a toxických účinků. V technologických okruzích je stav rezistence mikroorganismů vůči dané biocidní látce řešen jejich cyklickou obměnou tak, aby k vytvoření rezistence nedocházelo. Nevýhodou je, že v případě ochrany povrchů před mikrobiálním napadením není možné obměnit biocidní látky na jejich povrchu. Další nevýhodou je, že při ochraně povrchů musí být ochrana širokopásmová z důvodu pestré škály mikroorganismů a virů, které na veřejně přístupných zařízeních mohou ulpět. Takovou ochranu je možno řešit jen použitím různých definovaných směsí, což s sebou naopak nese vyšší riziko vedlejších zdravotních a ekotoxických účinků.

Účinným systémem pro ochranné polymerní vrstvy umožňujícím vytvořit samočisticí efekt s antimikrobiálním účinkem je zapracování oxidů anorganických kovů, jako jsou titan nebo zinek. Především, pokud jsou tyto oxidy ve formě nanočástic, kdy mají velmi velký povrch, je možno pozorovat vysoce účinný fotokatalytický jev. Takto upravené povrchy vystavené záření o vlnové délce 250 až 400 nm vykazují značně účinný samočisticí efekt. Tento efekt je způsoben tím, že po ozáření dochází ke generaci tzv. volných radikálů, které působí velmi agresivně na své

blízké okolí. Volné radikály deaktivují organické polutanty nebo mikroorganismy ulpělé na ošetřeném povrchu. Volné radikály jsou již také na seznamu přihlášených aktivních látek, které jsou generovány z fotoaktivních prekurzorů. Jejich velkou nevýhodou je, že současně mohou působit rozkladně i na nosnou polymerní matici a v důsledku toho dochází k destrukci celého nosného polymerního systému a uvolnění fotoaktivních nanočástic do okolí ošetřeného povrchu. Řešením je hybridní polymerní systém popsáný v patentu CZ 304 812 a v dokumentu Kubáč L., Akerman J., Horálek J. *et. al.*, Photoactive TiO₂ and its application for self-cleaning fabrics with long-term stability, Nanocon, 2013, 16.-18.10.2013. Anorganicko-organický polymer má zvýšenou odolnost vůči působení volných radikálů. Jeho použití je popsáno především pro textilní matici se samočisticím efektem. Polymer chrání před účinky volných radikálů i nosný podkladový polymerní substrát. V případě aplikace na transparentní plochy však tyto polymerní vrstvy aditivované nanočásticemi TiO₂ nejsou dostatečně transparentní a vytváří kalný film.

Velká část ploch veřejné přístupných zařízení jako jsou dotykové displeje a tlačítka platebních terminálů, bankomatů, bezpečnostních a vstupních zařízení apod., přitom vyžaduje zcela transparentní povrchovou ochrannou vrstvu, jinak nebude zachována jejich základní funkce.

Použití organických fotoaktivních látek na bázi ftalocyaninových derivátů k deaktivaci současně gram-pozitivních bakterií, gram-negativních bakterií i patogenních kvasinek je popsáno v patentu CZ 303612. Použití ftalocyaninových derivátů jako fotoaktivních látek s antimikrobiálními vlastnostmi je popsáno i v prezentaci Kubáč L., Karásková M., Kořínková R. *et. al.*, Alternative antimicrobial systems based on photoactive materials, Nice, 16. 10. 2014. Přípravek ve formě xerogelu je aktivován iradiací zdrojem červeného světla tak, aby derivát generoval aktivní tzv. singletní formu molekulárního kyslíku, který je vysoce reaktivní a působí biocidně na tyto mikroorganismy. Nevýhodou je, že pokud není fotoaktivní látka ozařována světlem vhodné vlnové délky, je neaktivní a nedochází k odbourávání příslušných polutantů.

Patent CZ 304123 popisuje způsob fixace fotoaktivní látky reaktivní vazbou do vláknitvorné polymerní struktury vhodné pro přípravu nanovláken technikou elektrospinningu. Při této úpravě je zachován fotokatalytický jev, nanovláknena navíc vykazují velký povrch, což celkovou účinnost zvyšuje.

Vazbu organické fotoaktivní látky na slupce jádrového disperzního polymerního nosiče prostřednictvím iontové vazby popisuje patent CZ 305659. Zpracování organické fotoaktivní látky do vrstvy laku tvrditelného UV zářením je popsáno také v patentu CZ 306947. Fotoaktivní látka tak vykazuje fotoaktivitu, i pokud je vhodným způsobem fixovaná v nebo na polymerní matici. Dále užitečný vzor CZ 27927 popisuje využití fotokatalytického procesu i k likvidaci některých typů organických polutantů ve vodném prostředí. Systém sestává z cyklu osmotické filtrace organických složek a propouštění čisté vody a cyklu fotokatalytické reakce, kdy v důsledku fotokatalytického jevu dochází k degradaci těchto polutantů.

Využití fotokatalytického procesu pro samočisticí proces je popsáno v užitém vzoru CZ 31976. Fotoaktivní látka je zpracována pomocí reaktivní vazby do struktury celulózové textilie a po iradiaci je možno pozorovat rozkladný proces vybraných polutantů i antimikrobiální efekt. Bylo zjištěno, že oba jevy lze od sebe jen obtížně oddělit. Reaktivní forma kyslíku narušuje přirozené prostředí biofilmu obklopující ulpělé mikroorganismy a tím dochází ke zhoršení podmínek pro životní cyklus sledovaných mikroorganismů. Současně lze pozorovat i přirozený antimikrobiální efekt spojený s přímým vlivem singletního kyslíku na vybrané mikroorganismy.

Ve všech výše zmíněných aktivitách lze po podrobném studiu vyrozumět, že fotoaktivní proces je závislý na řadě dalších vlivů, mikroorganismy jsou různě citlivé na působení singletního kyslíku, přičemž není jasná příčina těchto rozdílů. Pokud je to způsobeno narušením přirozeného prostředí deaktivací organických polutantů, pak životaschopnější mikroorganismy přežívají, stejně tak mikroorganismy s komplexnější buněčnou stěnou, jako např. gram-negativní bakterie, jsou odolnější. Jejich nevýhodou je, že v důsledku fyzikálního charakteru polymerního filmu může být

omezena přímá interakce světla, polutantu či mikroorganismu, přirozené vzdušné vlhkosti a fotoaktivní látky schopné při dané vlnové délce generovat singletní kyslík, čímž má celý jev řádově horší účinek a nedochází k účinné dekontaminaci daného povrchu.

- 5 Úkolem vynálezu je připravit takový vodouředitelný hybridní lak, který by byl dostatečně účinný jak proti kvasinkám a gram-pozitivním bakteriím, tak proti gram-negativním bakteriím, a fungoval by za různých světelných podmínek (denní osvětlení, umělé osvětlení, tma), i když by koncentrace biocidní látky v standardním biocidním přípravku byla na hraně povoleného koncentračního limitu stanoveného legislativou. Dále musí lak tvořit tenký film s dobrou
10 filmtvorností, prodyšností a porozitou.

Podstata vynálezu

- 15 Vytčený úkol je vyřešen pomocí vodouředitelného hybridního laku na bázi termoreaktivního silikon-akrylurethanového polymeru podle předloženého vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že vodouředitelný hybridní lak obsahuje přídavek biocidní látky určené k ochraně filmů a nátěrů před mikrobiálním poškozením nebo růstem řas nebo pro konzervaci vláknitých nebo
20 polymerních materiálů, jako je kůže, guma nebo papír nebo textilní výrobky před mikrobiálním poškozením, a současně buď obsahuje fotoaktivní složku na bázi nesubstituovaného ftalocyaninu s centrálním atomem hliníku nebo zinku, nebo současně obsahuje fotoaktivní složku na bázi hydroxyethylmethakrylátovou skupinou nebo piperazinovou skupinou substituovaného ftalocyaninového derivátu s centrálním atomem zinku. Fotoaktivní složka na bázi
25 nesubstituovaného ftalocyaninu s centrálním atomem hliníku nebo zinku je v laku ve formě vodné disperze s velikostí částic 100 až 200 nm, přičemž velikost částic je vybrána s ohledem na fotoaktivní účinnost nanočástic a jejich dostupnost. Fotoaktivní složka na bázi hydroxyethylmethakrylátovou skupinou nebo piperazinovou skupinou substituovaného ftalocyaninového derivátu s centrálním atomem zinku je v laku o koncentraci od 0,05 do 1,0 % hmotn., přičemž fotoaktivní složka je přes uvedený substituent provázána s termoreaktivní
30 silikonakrylurethanovou matricí. Takové složení vodouředitelného hybridního laku poskytuje zvýšený celkový ochranný účinek, zejména v případě interakce vzduchu, světla, polutantu a fotoaktivní složky. Ochranný účinek je založen na synergických účincích kombinace biocidní látky v minimální koncentraci a fotoaktivního organického derivátu, který je po ozáření světlem o vlnové délce 500 až 700 nm schopen generovat singletní kyslík.

- 35 Pojem „standardní biocidní přípravek“ pro účely popisu tohoto vynálezu znamená jakýkoli biocidní přípravek obsahující biocidní látku, který je ve vodouředitelném hybridním laku obsažen v množství nepřekračujícím zákonné limity pro jeho aplikaci ze zdravotnického hlediska a vzhledem k jeho toxicitě. Standardní biocidní přípravek je vybrán ze skupiny sedmé a deváté
40 skupiny biocidních přípravků (PT7 a PT9), charakterizované nařízením evropského parlamentu a rady (EU) č. 528/2012.

- Pojem „vodouředitelný hybridní lak“ pro účely popisu tohoto vynálezu znamená vodouředitelný anorganicko-organický polymerní systém.

- 45 Předkládaný vynález řeší vytvoření vodouředitelného hybridního laku, který zajišťuje trvalou ochranu exponovaných ploch, které přicházejí do pravidelného styku s velkým počtem osob, zejména ve veřejných místech jako jsou banky, úřady, školy nebo obchody před mikrobiálním napadením. Ochrana je trvalá a nezávislá na intenzitě osvětlení, současně je zdravotně nezávadná.
50 Tuto podmínku částečně řeší přídavek biocidních přípravků určených k ochraně filmů a nátěrů nebo pro konzervaci vláknitých nebo polymerních materiálů za předpokladu, kdy jsou dávkovány v koncentracích ještě zajišťujících biostatický efekt, tedy redukují obsah mikroorganismů až o 90 %. Biocidy v takovýchto dávkách brání usazeným mikroorganismům jejich dalšímu množení a současně je jejich koncentrace dostatečně nízká z hlediska možných vedlejších negativních
55 vlivů na zdraví uživatelů takto upravených ploch, zejména z dermatologického hlediska.

Takováto ochrana funguje nezávisle na osvětlení ošetřené plochy. Efektivní ochranu před přenosem mikroorganismů ulpělých na výše uvedených plochách, pak zajišťuje fotoaktivní složka, která je aktivovaná světlem, které je součástí osvětlení ve všech výše uvedených prostorách. Kombinace biocidní a fotoaktivní složky nátěrových systémů pro ochranu exponovaných ploch pak zajistí biocidní ochranu při standardním užívání za denního i umělého osvětlení a biostatickou ochranu v periodě bez přístupu světla.

Ve výhodném provedení je biocidní látka vybraná ze skupiny: 1-[[2-(2,4-dichlorfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1*H*-1,2,4-triazol, azoxystrobin, 1,2-benzisothiazol-3(2*H*)-on, (benzothiazol-2-ylthio)methyl thiokyanát, bronopol, 2-butyl-benzo[d]isothiazol-3-on, carbendazim; *p*-chlor-*m*-kresol, 4,5-dichlor-2-oktylisothiazol-3(2*H*)-on, 4,5-Dichlor-2-oktyl-2*H*-isothiazol-3-on, chlorid dimethyloktadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]amonný, chlorid dimethyltetradecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]amonný, fludioxonil; 3-jod-2-propynylbutylkarbamát, *N*-(trichlormethylthio)ftalimid, 2-oktyl-2*H*-isothiazol-3-on, pyridin-2-thiol 1-oxid, pyrithion zinku, pyrithion sodíku, nanočástice stříbra, směs chloridu stříbrného a oxidu titaničitého, stříbro absorbováno na oxidu křemičitém, zeolit stříbrno-zinečnatý, dimethyldithiokarbamat sodný, 2-thiazol-4-yl-1*H*-benzoimidazol, kyselina mléčná, octan sodný, benzoát sodný, (+)-kyselina vinná, octová kyselina, propionová kyselina, askorbová kyselina, okt-1-en-3-ol, (Z,E)-tetradec-9,12-dienyl acetát, citronelal nebo síran železnatý.

Podstata vynálezu dále spočívá v tom, že zahrnuje i produkt s aplikovaným vodouředitelným hybridním lakem podle vynálezu, který je tvořen dotykovou fólií na bázi polyethylentereftalátu, nebo polypropyleny, nebo polyethylenu, jejíž povrch je opatřen vodouředitelným hybridním lakem podle tohoto vynálezu.

Výhody vodouředitelného hybridního laku podle tohoto vynálezu spočívají zejména v tom, že vodouředitelný hybridní lak obsahuje fotoaktivní složku aktivní ve viditelné části spektra, která je účinná především proti kvasinkám a gram pozitivním bakteriím, v synergické kombinaci s biocidní látkou aktivní především proti gram negativním bakteriím. Výhody vodouředitelného hybridního laku podle tohoto vynálezu spočívají dále v tom, že fotoaktivní složka a biocidní látka jsou zapracovány do nosného polymerního systému, který je určen ke tvorbě tenkého filmu s dobrou filmtvorností, prodyšností a porozitou, a dochází k interakci vzduchu, světla, polutantu a fotoaktivní látky a tím se synergicky zvyšuje celkový ochranný účinek, i když koncentrace biocidní látky v standardním biocidním přípravku v laku je na hraně koncentračního limitu stanoveného legislativou a výrobcem.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1: Testování fotoaktivity připravených povrchů

Metoda DPIBF v Hex

Použitá metoda je založena na rozkladu indikátoru 1,3-difenyliisobenzofuranu neboli DPIBF generovaným singletním kyslíkem v prostředí rozpouštědla, v tomto případě hexanu. Přibližně 0,7x0,7 cm vzorku připraveného podle příkladů 1 až 13 bylo vloženo na dno kyvety, do které bylo následně přilito 3,5 ml roztoku hexanu spolu s roztokem DPIBF v hexanu tak, aby absorbance při absorpčním maximu indikátoru činila $A_{412\text{nm}} \sim 0,9$. Jako zdroj záření byl použit laser emitující záření 661 nm. Vzorky byly v pravidelných intervalech proměřovány pomocí UV/Vis spektrofotometrie (Shimadzu) a fotoaktivita vzorku byla udávána jako poločas rozpadu $\tau_{1/2}$ indikátoru DPIBF podle vzorce:

$$\tau_{1/2} = (\ln(2)/k) * 25$$

kde:

k je směrnice závislosti úbytku absorbance ($\ln(A)$) indikátoru DPIBF na čase.

5 Metoda DPP

Použitá metoda je založena na úbytku modelové látky derivátu diketopyrrolopyrrolu neboli DPP, který byl nanášen na testované povrchy v podobě tenkého filmu. Na vzorky 3x4 cm bylo aplikováno 250 μ l derivátu DPP v hexanu (0,4 mg/ml) za vzniku tenké vrstvy. Takto připravené vzorky byly vysušeny v sušárně (Memmert) při 50 °C a následně umístěny pod zdroj záření Narwa Red. Vzorky byly v pravidelných intervalech proměřovány pomocí fluorescenčního spektrometru (Scinco) při emisním maximu fluorescence DPP, a to 524 nm. Fotoaktivita daných vzorků byla následně vyjádřena jako poločas rozpadu $\tau_{1/2}$, který je zjištěn na základě úbytku derivátu DPP v čase.

15

Příklad 2: Testování antimikrobiálních vlastností

Pro účely příkladu 2 byla použita norma ISO 22196:2011 (vydáno 21.07.2011) s modifikací inkubace vzorků pod umělým denním světlem. Plošné vzorky fólií povrchově upravené lakem obsahující fotoaktivní ftalocyaninový derivát, případně další biocidní přípravky, byly upraveny na dílky o rozměrech 25 x 25 mm a krycí fólie z polypropylenu na dílky rozměru 20 x 20 mm. Vzorky i krycí fólie byly před testováním dezinfikovány ponořením do 70% ethanolu. Připravili se bakteriální suspenze obsahující řádově 10^5 KTJ/ml testovaného kmene. Na vzorky bylo naneseno 100 μ l bakteriální suspenze a překryto polypropylenovou fólií. Polovina vzorků byla inkubována při 35 °C a 95 % RH po dobu 18 hodin při osvětlení ze vzdálenosti 30 cm od zdroje umělého denního světla (Narva LT, D65), druhá polovina vzorků byla inkubována ve tmě za stejných podmínek, dle podmínek popsanych v normě. Poté se ze vzorků nanesené množství bakteriální suspenze spláchlo oplachovým médiem a kultivačně se stanovil počet životaschopných bakterií KTJ/ml po inkubaci při 35 °C po dobu 48 hodin. Testování bylo prováděno ve třech paralelách. Antibakteriální aktivita **R** byla dle normy vypočtena podle následujícího vzorce:

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0)$$

35 kde

R je antibakteriální aktivita,

40 U_t je průměr dekadických logaritmů počtů bakterií (KTJ) zjištěný u zkušebních kontrolních vzorků po inkubaci 18 h,

U_0 je průměr dekadických logaritmů počtů bakterií (KTJ) zjištěný u tří zkušebních vzorků ihned po inokulaci,

45 A_t je průměr dekadických logaritmů počtů bakterií (KTJ) zjištěných u zkušebních antibakteriálně upravených vzorků po inkubaci 18 h.

V případě slovní interpretace výsledků se postupovalo dle normy ČSN EN ISO 20743:2014 (vydáno 01.03.2014).

50

Příklad 3: Příprava termoreaktivního silikonakrylurethanového polymeru

55 Do čtyřhrdlé sulfonační baňky bylo dávkováno 10,15 g polydimethylsiloxandiolu, 65 g polyesterdiolu na bázi 1,6-hexandiolu a kyseliny adipové, 13 g triethylaminu a 0,25 g 2,6-di-*tert*-butyl 4-methylfenolu. Následně bylo zapnuto míchání reakční směsi, reaktor byl naplněn

argonem a za míchání při 200 až 250 ot/min. byl obsah baňky vytemperován na 60 °C. Následně bylo dávkováno 195 g dicyklohexylmethan diisokyanátu [31,95 % hmotn. NCO; Mw 263], 60 g 2-ethylhexylakrylátu, 15 g 2-hydroxyethylakrylátu a 5,5 g pentaerythritoltriakrylátu. Po ukončení dávkování byla reakční směs během 45 minut postupně vytemperována až na 90 °C a při této teplotě udržována míchat po dobu 2 hodin. Následovala násada sestávající z 61 g kyseliny dimethylolpropionové, 20 g butylmethakrylátu a 10 g hydroxyethylmethakrylátu a 3,3 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylátu. Tato reakční směs byla nadále udržována při teplotě 90 °C další 2 hodiny. Následně byl obsah baňky schlazen na 80 °C a do reaktoru bylo nadávkováno 0,95 g ethylendiaminu, 15 g *N,N*-dimethylaminoethanolu a 50 g destilované vody. Po ponechání reagování pod dobu 5 minut následovala dispergace polymerního systému pozvolným přidavkem 525 g destilované vody. Poté byl obsah baňky ochlazen na 40 °C a bylo dávkováno 19 g butoxymethylakrylamidu, 5 g methylmethakrylátu, 7 g butylakrylátu a 100 g destilované vody. Reakční směs byla ponechána dalších 30 minut míchat a následovalo síťování akrylátové složky latexu. K 1 000 g disperze bylo za intenzivního chlazení nadávkováno 1 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70 % hmotn. vodný roztok) v 10 g destilované vody následované roztokem 0,17 g síranu železatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt byl ponechán ještě 30 minut v reaktoru a následně byl filtrován do zásobní lahve.

Příklad 4: Příprava termoreaktivního silikonakrylurethanového polymeru s fixovaným ftalocyaninem neboli FTC obsahujícím methakrylátovou funkční skupinu neboli HEMA v molekule a koncentrací fotoaktivního aditiva 1 % hmotn.

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky bylo dávkováno 180,15 g polydimethylsiloxandiolu, 183 g polyesterpolyolu na bázi 1,6-hexandiolu, 13 g triethylaminu, 40 g kyseliny dimethylolpropionové, 14,5 g ZnFTC-HEMA neboli ftalocyanin obsahující methakrylátovou funkční skupinu, a dále 2,5 g 2,6-di-*tert*-butyl 4-methylfenolu. Následně bylo zapnuto míchání reakční směsi, reaktor byl naplněn argonem a za míchání při 200 až 250 ot/min. a obsah baňky byl vytemperován na 60 °C. Následně bylo dávkováno 468 g isofofondiisokyanátu, 91 g 2-ethylhexylakrylátu, 137 g isobornylmethakrylátu a 137 g pentaerythritoltriakrylátu. Po ukončení dávkování byla reakční směs během 45 minut postupně vytemperována až na 90 °C a při této teplotě bylo udržováno míchání po dobu 2 hodin. Následovala násada sestávající z 61 g kyseliny dimethylolpropionové, 55 g butylmethakrylátu, 31 g hydroxyethylmethakrylátu a 24 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylátu. Tato reakční směs byla nadále udržována při teplotě 90 °C další 2 hodiny. Následně byl obsah baňky schlazen na 80 °C a do reaktoru bylo nadávkováno 7,3 g ethylendiaminu, 53 g *N,N*-dimethylaminoethanolu a 450 g destilované vody. Po reagování po dobu 75 minut následovala dispergace polymerního systému pozvolným přidavkem 2,5 l destilované vody. Poté byl obsah baňky ochlazen na 40 °C a bylo dávkováno 23 g butoxymethylakrylamidu, 65 g methylmethakrylátu, 72 g butylakrylátu a 550 g destilované vody. Reakční směs byla ponechána po dobu dalších 30 minut míchání a následovalo síťování akrylátové složky. K 1000 g disperze bylo za intenzivního chlazení nadávkováno 1 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70 % hmotn. vodný roztok) v 10 g destilované vody následované roztokem 0,17 g síranu železatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt byl ponechán ještě 30 minut v reaktoru a následně byl filtrován do zásobní lahve.

Příklad 5: Příprava termoreaktivního silikonakrylurethanového polymeru s fixovaným ftalocyaninem neboli FTC obsahujícím aminoskupinu v molekule a koncentrací fotoaktivního aditiva 0,5 % hmotn.

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky bylo dávkováno 62,5 g polydimethylsiloxandiolu a 67,3 g polydimethylsiloxandiolu, 194 g polyesterpolyolu na bázi 1,4-hexandiolu a kyseliny adipové, 7,3 g triethylaminu, 23 g kyseliny dimethylolpropionové, 20 g trimethylolpropanu, 7,15 g ZnFTC-amin neboli ftalocyanin obsahující aminoskupinu, a dále 2,5 g 2,6-di-*tert*-butyl 4-methylfenolu. Následně bylo zapnuto míchání reakční směsi, reaktor byl naplněn argonem a za míchání při 200 až 250 ot/min. a obsah reaktoru byl vytemperován na 70 °C. Následně bylo dávkováno 266 g isofofondiisokyanátu a 273 g methylenbiscyklohexyldiisokyanátu, 65 g 2-

ethylhexylakrylátu, 70 g butylakrylátu, 106 g isobornylmethakrylátu a 34 g pentaerythritoltriakrylátu. Po ukončení dávkování byla reakční směs během 45 minut postupně vytemperována až na 90 °C a při této teplotě udržována míchat po dobu 2 hodin. Následovala násada sestávající z 15 g styrenu, 23 g kyseliny dimethylolpropionové, 120 g butylmethakrylátu, 12 g hydroxyethylmethakrylátu a 24 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylátu. Tato reakční směs byla nadále udržována při teplotě 90 °C další 2 hodiny. Následně byl obsah baňky schlazen na 80 °C a do reaktoru bylo nadávkováno 9 g ethanolaminu, 35 g *N,N*-dimethylaminoethanolu a 400 g destilované vody. Po reagování po dobu 75 minut následovala dispergace polymerního systému pozvolným přidavkem destilované vody (přibližně 3,33 l) na požadovanou koncentraci polymerní složky $30 \pm 0,5$ % hmotn. Poté byl obsah baňky ochlazen na 40 °C a bylo dávkováno 23 g butoxymethylakrylamidu, 65 g methylmethakrylátu, 72 g butylakrylátu a 550 g destilované vody. Reakční směs byla míchána dalších 30 minut a následovalo síťování akrylátové složky. K 1000 g disperze bylo za intenzivního chlazení nadávkováno 1 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70 % hmotn. vodný roztok) v 10 g destilované vody následované roztokem 0,17 g síranu železnatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt byl ponechán ještě 30 minut v reaktoru a následně byl filtrován do zásobní lahve.

20 Příklad 6: Příprava termoreaktivního silikonakrylurethanového polymeru s fixovaným ftalocyaninem obsahujícím cyklický sekundární amin a koncentrací fotoaktivního aditiva 0,1 % hmotn.

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky bylo dávkováno 62,5 g polydimethylsiloxandiolu a 67,3 g polydimethylsiloxandiolu, 194 g polyesterpolyolu na bázi 1,4-hexandiolu a kyseliny adipové, 7,3 g triethylaminu, 23 g kyseliny dimethylolpropionové, 20 g trimethylolpropanu, 1,54 g ZnFTC-pip tzn. ftalocyanin obsahující cyklický sekundární amin (pip = piperazin), a dále 2,5 g 2,6-di-*tert*-butyl 4-methylfenolu. Následně bylo zapnuto míchání reakční směsi, reaktor byl naplněn argonem a za míchání při 200 až 250 ot/min. a obsah reaktoru byl vytemperován na 70 °C. Následně bylo dávkováno 234 g isoforondiisokyanátu a 260 g methylenbiscyklohexyldiisokyanátu, 65 g 2-ethylhexylakrylátu, 70 g butylakrylátu, 106 g isobornylmethakrylátu a 34 g pentaerythritoltriakrylátu. Po ukončení dávkování byla reakční směs během 45 minut postupně vytemperována až na 90 °C a při této teplotě míchána po dobu 2 hodin. Následovala násada sestávající z 15 g styrenu, 23 g kyseliny dimethylolpropionové, 120 g butylmethakrylátu, 12 g hydroxyethylmethakrylátu a 24 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylátu. Tato reakční směs byla nadále udržována při teplotě 90 °C další 2 hodiny. Následně byl obsah baňky schlazen na 80 °C a do reaktoru bylo nadávkováno 9 g ethanolaminu, 35 g *N,N*-dimethylaminoethanolu a 400 g destilované vody. Po reagování po dobu 5 minut následovala dispergace polymerního systému pozvolným přidavkem přibližně 3,65 l destilované vody na požadovanou koncentraci polymerní složky $30 \pm 0,5$ % hmotn. Poté byl obsah baňky ochlazen na 40 °C a bylo dávkováno 23 g butoxymethylakrylamidu, 65 g methylmethakrylátu, 72 g butylakrylátu a 550 g destilované vody. Reakční směs byla míchána dalších 30 minut a následovalo síťování akrylátové složky. K 1000 g disperze bylo za intenzivního chlazení nadávkováno 1 g *tert*-butyl hydroperoxidu (70 % hmotn. vodný roztok) v 10 g destilované vody následované roztokem 0,17 g síranu železnatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt byl ponechán ještě 30 minut v reaktoru a následně byl filtrován do zásobní lahve.

Příklad 7: Příprava termoreaktivního silikonakrylurethanového polymeru s fixovaným ftalocyaninem a koncentrací fotoaktivního aditiva 0,5 % hmotn.

50 Do čtyřhrdlé sulfonační baňky bylo dávkováno 62,5 g polydimethylsiloxandiolu a 67,3 g polydimethylsiloxandiolu, 194 g polyesterpolyolu na bázi 1,4-hexandiolu a kyseliny adipové, 7,3 g triethylaminu, 23 g kyseliny dimethylolpropionové, 20 g trimethylolpropanu, 6,91 g ZnFTC-diol neboli ftalocyanin, a 2,5 g 2,6-di-*tert*-butyl 4-methylfenolu. Následně bylo zapnuto míchání reakční směsi, reaktor byl naplněn argonem a za míchání při 200 až 250 ot/min. a obsah reaktoru byl vytemperován na 70 °C. Následně bylo dávkováno 169 g isoforondiisokyanátu a

165 g methylenbiscyklohexyldiisokyanátu, 65 g 2-ethylhexylakrylátu, 70 g butylakrylátu, 106 g isobornylmethakrylátu a 34 g pentaerythritoltriakrylátu. Po ukončení dávkování byla reakční směs během 45 minut postupně vytemperována až na 90 °C a při této teplotě udržována mícháním po dobu 2 hodin. Následovala násada sestávající z 15 g styrenu, 23 g kyseliny dimethylolpropionové, 120 g butylmethakrylátu, 12 g hydroxyethylmethakrylátu a 24 g 3-akryloyloxy-2-hydroxypropylmethakrylátu. Tato reakční směs byla nadále udržována při teplotě 90 °C další 2 hodiny. Následně byl obsah baňky schlazen na 80 °C a do reaktoru bylo nadávkováno 9 g ethanolaminu, 35 g *N,N*-dimethylaminoethanolu a 400 g destilované vody. Po reagování po dobu 5 minut následovala dispergace polymerního systému pozvolným přidávkem 3,22 l destilované vody na požadovanou koncentraci polymerní složky 30 ±0,5 % hmotn. Poté byl obsah baňky ochlazen na 40 °C a bylo dávkováno 23 g butoxymethylakrylamidu, 65 g methylmethakrylátu, 72 g butylakrylátu a 550 g destilované vody. Reakční směs byla ponechána míchání dalších 30 minut a následovalo síťování akrylátové složky. K 1000 g disperze bylo za intenzivního chlazení nadávkováno 1 g *terc*-butyl hydroperoxidu (70 % hmotn. vodný roztok) v 10 g destilované vody následované roztokem 0,17 g síranu železnatoamonného a 1 g disiřičitanu sodného ve 43 g vody. Finální produkt byl ponechán ještě 30 minut v reaktoru a následně byl filtrován do zásobní lahve.

Příklad 8: Přípravu laku obsahujícího ftalocyanin zinku ZnFTC ve formě mikrodisperze

Příprava vodné disperze ZnFTC:

300 g ftalocyaninu zinku neboli ZnFTC bylo postupně zamícháno do 700 g směsi připravené smícháním 496 g vody, 200 g dispergátoru Disperbyk 190 a 4 g odpěňovače BYK 019. Směs byla mleta na laboratorním perlovém mlýnu Dyno Mill KDL s použitím skleněné balotiny č. 5. Směs byla v průběhu mletí ředěna směsí voda + dispergátor v poměru 2:5. Výsledná disperze obsahovala 9 % hmotn. ZnFTC ve formě částic, jejichž rozměr byl <300 nm, medián velikosti částic činil 135 nm (zjištěno metodou dynamického rozptylu světla).

Do laku, jehož příprava je popsána v příkladu 3, byla homogenně vnesena disperze ZnFTC tak, aby výsledná koncentrace činila 1 % hmotn. ZnFTC v sušině laku.

Příklad 9: Přípravu laku obsahujícího ftalocyanin hliníku AlFTC ve formě mikrodisperze

Příprava vodné disperze AlFTC:

150 g ftalocyaninu hliníku neboli AlFTC bylo postupně zamícháno do 350 g směsi připravené smícháním 248 g vody, 100 g dispergátoru Disperbyk 190 a 2 g odpěňovače BYK 019. Směs byla mleta na laboratorním perlovém mlýnu Dyno Mill KDL s použitím skleněné balotiny č. 5. Směs byla v průběhu mletí ředěna směsí voda + dispergátor v poměru 2:5. Výsledná disperze obsahovala 23,8 % hmotn. AlFTC ve formě částic, jejichž rozměr byl <300 nm, medián velikosti částic činil 170 nm, což bylo zjištěno metodou dynamického rozptylu světla.

Do laku, jehož příprava je popsána v příkladu 3, byla homogenně vnesena disperze AlFTC tak, aby výsledná koncentrace činila 1 % hmotn. AlFTC v sušině laku.

Příklad 10: Lak pro přípravu filmu se zvýšenou antimikrobiální ochranou s obsahem ftalocyaninu zinku ve formě mikrodisperze a Preventolu CMKNa

Pro účely příkladu 10 byl použitý standardní biocidní přípravek což je komerční biocidní přípravek Preventol CMKNa (Lanxess) – PT 9; což je 100% *p*-chlor-*m*-kresolát sodný, přičemž účinné dávkování Preventolu CMKNa je v rozmezí od 0,08 do 0,64 % hmotn. Při dávkování nižším než 0,1607 % hmotn., se nemusí finální produkt značit, a to ani větou EUH 208, z důvodu nízkého rizika pro lidské zdraví. Preventol CMKNa byl rozpuštěn ve vodě do formy 25 % hmotn. roztoku a dávkován do laku připraveného podle příkladu 8, tak aby koncentrace aktivní látky *p*-

chlor-*m*-kresolátu sodného v sušině laku byla pod dolní hranicí účinné dávky. Koncentrace *p*-chlor-*m*-kresolátu sodného v laku činila 0,020 a 0,028 % hmotn. na sušinu formulace. Současně byl připraven lak obsahující pouze dispergační systém použitý k přípravě disperze ftalocyaninu zinku, tedy bez ZnFTC a bez standardního biocidního přípravku. Laky byly nanесeny na transparentní polypropylenovou fólii pomocí krabicového pravítka o šterbině 35 μm. Zasychání probíhalo za laboratorních podmínek. Výsledné vrstvy byly podrobeny testům fotoaktivity a antibakteriálních vlastností. Výsledky testů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Výsledky testování fotoaktivity a antibakteriálních vlastností filmu obsahujícího ftalocyanin zinku ve formě mikrodisperse spolu s Preventolem CMKNa.

Obsah ZnFTC [% hmotn.] v sušině laku	Preventol CMKNa [% hmotn.] v sušině laku	$\tau_{1/2}$ (s) DPIBF	$\tau_{1/2}$ (h) DPP	<i>S. aureus</i> CCM 4516 Inhibice [%]	
				Světlo	Tma
1	0,020	854	56	63	0
1	0,028	889	66	93	85
0 (reference)	0	3151	>168	-	-

Hodnoty poločasů $\tau_{1/2}$ pro oba testované indikátory potvrzují produkci singletního kyslíku přítomným ZnFTC ve formě submikronové disperze u obou laků obsahujících 1 % hmotn. ZnFTC a 0,020 % hmotn. nebo 0,028 % hmotn. Preventolu CMKNa. Reference vykazovala vysokou hodnotu poločasu a singletní kyslík neprodukuje. Vzhledem k absenci biocidního přípravku v referenci nedochází k inhibičnímu působení na testované bakterii. Vzorek obsahující 1 % hmotn. ZnFTC a 0,020 % hmotn. Preventolu CMKNa vykazuje slabé inhibiční působení při osvitu, koncentrace 0,020 % hmotn. Preventolu CMKNa je tedy k inhibici bakterie příliš nízká. Koncentrace Preventolu CMKNa 0,028 % v laku v kombinaci s 1 % hmotn. ZnFTC již vykazovala účinnou inhibici testované bakterie ve tmě a současně došlo ke zvýšení hodnoty inhibice spolupůsobením ZnFTC na světle. Jak je patrné z tabulky 1, z důvodu jejich synergického působení navýšením koncentrace Preventolu CMKNa o 40 % byla zvýšená inhibice *S. aureus* CCM 4516 ve tmě o 85 % a za světla o 30 %.

Příklad 11: Lak pro přípravu filmu se zvýšenou antimikrobiální ochranou s obsahem ftalocyaninu fixovaném v polymerní matici a biocidního přípravku na bázi chloridu stříbrného a oxidu titaničitého

Pro účely příkladu 11 byl použitý standardní biocidní přípravek což je komerční biocidní přípravek JMAC[™] LP 10 (Clariant) – PT 7, 9; dále 16 % hmotn. disperze chloridu stříbrného a oxidu titaničitého s koncentrací chloridu stříbrného 2 % hmotn. Doporučené dávkové hladiny v kapalných vodných formulacích jsou v rozmezí od 0,25 do 1,0 % hmotn. JMAC[™] LP 10. Do laku, jehož příprava je popsána v příkladu 4, byl zamíchán biocidní přípravek JMAC[™] LP 10, tak aby jeho koncentrace byla na horní hladině dávkování, tedy 1,0 % hmotn. v sušině laku. Jako reference byl použita formulace připravená v příkladu 4. Laky byly nanесeny na transparentní polypropylenovou fólii pomocí krabicového pravítka o šterbině 35 μm a ponechány zaschnout. Výsledné vrstvy byly podrobeny testům fotoaktivity a antibakteriálních vlastností, přičemž výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Výsledky testování fotoaktivity a antibakteriálních vlastností laků obsahujících JMAC[™] LP 10 (Clariant) – PT 7, 9, chlorid stříbrný a oxid titaničitý.

Obsah ZnFTC-HEMA [% hmotn.] v sušině laku	JMAC LP 10 [% hmotn.] v sušině laku)	$\tau_{1/2}$ (s) DPIBF	$\tau_{1/2}$ (h) DPP	<i>E. coli</i> CCM 4517 R	
				Světlo	Tma
1	-	470	3,3	5,8	0
1	1	628	5,2	$\geq 5,8$	5,1

Hodnoty poločasů $\tau_{1/2}$ pro oba testované indikátory potvrzují produkci singletního kyslíku přítomným ZnFTC fixovaný v polymerní matrici a dokazují tak výborné samočisticí vlastnosti srovnatelné pro oba vzorky. Antibakteriální aktivita R, vyjadřující logaritmický pokles počtu mikroorganismů proti kontrole, ve tmě prokázal výborné biocidní vlastnosti tohoto komerčního biocidního přípravku. Nicméně až spolupůsobením JMAC[™] LP 10 a ZnFTC na světle došlo k úplné redukci testovaných bakterií.

- 10 Příklad 12: Lak pro přípravu filmu se zvýšenou antimikrobiální ochranou s obsahem ftalocyaninu fixované v polymerní matrici a pyrithionem zinku neboli PyrZn

Pro účely příkladu 12 byl použitý standardní biocidní přípravek což je komerční biocidní přípravek UltraFresh KW 48 (Nearchimica SpA) – PT 7, 9. Jedná se o disperzi pyrithionu zinku neboli PyrZn ve vodě obsahující 48 % hmotn. PyrZn, přičemž doporučené dávkování je v rozmezí od 200 do 300 mg Zn/kg sušiny. Do laku, jehož příprava je popsána v Příkladu 4, byl přimíchán přípravek UltraFresh KW 48, který je dodáván jako vodná disperze s obsahem 48 % hmotn. PyrZn. Přídavek PyrZn do laku byl proveden hluboko pod spodní hranici doporučeného dávkování, a to 0,0052 % hmotn. PyrZn v sušině laku, a na dolní hranici doporučeného dávkování, tzn. 0,0200 % hmotn. PyrZn v sušině laku, výsledky testování jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Výsledky testování fotoaktivity a antibakteriálních vlastností laku obsahujícího UltraFresh KW 48 (Nearchimica SpA) – PT 7, 9 spolu s pyrithionem zinku.

Obsah ZnFTC-HEMA [% hmotn.] v sušině laku	Obsah PyrZn [% hmotn.] v sušině laku	$\tau_{1/2}$ (s) DPIBF	$\tau_{1/2}$ (h) DPP	<i>S. aureus</i> R		<i>E. coli</i> CCM 4617 R	
				Světlo	Tma	Světlo	Tma
1	-	470	3,3	$\geq 3,3$	1,1	5,8	0
1	0,0052	501	4,7	$\geq 3,3$	1,8	5,8	0,7
1	0,0200	370	6,1	$\geq 4,6$	4,5	3,7	3,8

Z příkladu provedení je zřejmé, jak lze i s velmi nízkou koncentrací standardního biocidního přípravku na bázi PyrZn v kombinaci s organickou fotoaktivní látkou dosáhnout vysoce účinné inhibice testovaných bakterií. Kombinace fotoaktivní látky derivátu ftalocyaninu o koncentraci 1 % hmotn. spolu se standardním biocidním přípravkem PyrZn o koncentraci hluboko pod spodní hranici doporučeného dávkování (0,0052 % hmotn.) synergicky způsobila zvýšení antibakteriální aktivity R připraveného laku. Z tabulky 3 je patrné, že i prahové množství standardního biocidního přípravku vykazuje antibakteriální aktivitu ve tmě, a za světla srovnatelnou s dolní doporučenou hranicí dávkování standardního biocidního přípravku PyrZn (0,0200 % hmotn.) po přidávku 1 % hmotn. fotoaktivní láky derivátu ftalocyaninu.

Příklad 13: Lak pro přípravu filmu se zvýšenou antimikrobiální ochranou s obsahem ftalocyaninu fixované v polymerní matrici a síranem železnatým

- 40 Do laku, jehož příprava je popsána v příkladech 4 až 7, je dávkován síran železnatý ve formě vodného roztoku tak, aby výsledná koncentrace železa byla 1 % hmotn., vztaženo na sušinu laku.

Příklad 14: Testování antimikrobiální aktivity

Testované vzorky:

- 5 1. PET fólie sloužící jako reference neboli kontrolní vzorek,
2. PET fólie povrchově upravená lakem obsahujícím 1 % hmotn. ZnFTC-HEMA fixovaný v polymerní matrici a 0,020 % hmotn. PyrZn v sušině laku, jehož příprava je popsána v příkladu 12,
- 10 3. PET fólie povrchově upravená lakem obsahujícím 1 % hmotn. ZnFTC-HEMA fixovaný v polymerní matrici, jehož příprava je popsána v příkladu 4.

15 Stanovení antimikrobiální aktivity bylo principiálně provedeno dle ISO 22196:2011 s modifikací inkubace vzorků pod světelným zdrojem a s použitím bakteriofágů. Pro testování byly použity dva typy bakteriofágů. Jedním z nich byl ϕ X174, neobalený jednořetězcový DNA virus bakteriálního kmene *E. coli*. Tento odolný bakteriofág svými vlastnostmi odpovídá např. virům střevní chřipky, obrny a norovirů. Dále byl pro testování použit obalený bakteriofág ϕ 6, který je využíván jako alternativa k virům typu Covid-19, chřipka, HIV a ebola.

20 Vzorky o rozměru 2,5 x 7,5 cm byly nalepeny na podložní sklíčko. Testované vzorky i krycí fólie byly před testováním dezinfikovány 70% ethanolem. Fágový lyzát pro testování antimikrobiální aktivity byl zředěn bakteriofágovým pufrem na koncentraci $9,5 \cdot 10^5$ PFU/ml u ϕ X174 a $4,3 \cdot 10^5$ PFU/ml u ϕ 6. Vzorky byly umístěny na sterilní Petriho misky, na každý vzorek byl nanesen fágový lyzát o objemu 0,1 ml třikrát vedle sebe, poté byl každý vzorek přikryt sterilní inertní krycí PP fólií o rozměrech 2,0 x 2,0 cm. U kontrolního vzorku byl lyzát ihned spláchnut tzn. v čase nula, pro kontrolu správnosti provedení testu, ostatní vzorky jak kontrolní, tak i s antimikrobní úpravou byly rozděleny do dvou skupin. První skupina byla inkubována při 35 °C pro ϕ X174 nebo při 25 °C pro ϕ 6 a 95 % RH po dobu 24 hodin, kdy byly vzorky zároveň osvětčovány ze vzdálenosti 30 cm zdrojem umělého denního světla pomocí dvou trubic NARVA LT, 36 W/D65, artificial daylight. Druhá skupina vzorků byla inkubována za stejných podmínek ve tmě podle podmínek normy ISO 22196:2011. Poté bylo ze vzorků nanesené množství lyzátu spláchnuto a kultivačně metodou postupného ředění a zalévání do agaru byl stanoven titr bakteriofága (PFU/ml) po inkubaci při 35 °C pro ϕ X174 nebo při 25 °C pro ϕ 6 po dobu 24 hodin.

Hodnota antibakteriální aktivity R byla vypočtena dle normy ISO 22196:2011 podle rovnice ve výše popsaném postupu.

40 V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky koncentrace plaků získaných z cm^2 testovaného vzorku jako průměrná hodnota ze tří paralel, jejich logaritmus a antibakteriální aktivity R tzn. rozdíl logaritmů koncentrací plaků vzorku neupraveného inkubovaného ve tmě, tj. reference, a vzorku s antibakteriální úpravou. Účinnost antimikrobiálních vlastností je uvedena v tabulce 5 dle normy ČSN EN ISO 20743: 2014. Bakteriofág ϕ X174 vykazoval lehce zvýšenou degradaci při osvětlení, proto byla výsledná hodnota účinnosti vzorků ponížena o hodnotu R referenčního vzorku při osvětlení.

50 Tabulka 4: Výsledky koncentrace plaků získaných z cm^2 testovaného vzorku jak o průměrná hodnota ze tří paralel, přičemž bakteriofág ϕ X174 vykazoval lehce zvýšenou degradaci při osvětlení a proto byla výsledná hodnota účinnosti vzorků ponížena o hodnotu R referenčního vzorku při osvětlení.

Vzorek		ϕ X174		Φ 6	
		log N	R	log N	R
1 (reference)	Ihned vytřepaný	5,0	-	4,4	-
	Osvit	4,1	0,9	4,4	0,1
	Tma	Ut = 5,0	-	Ut = 4,5	-
2	Osvit	2,6	1,5	< 1	4,5
	Tma	4,9	0,1	< 1	4,5
3	Osvit	2,0	2,1	< 1	4,5
	Tma	4,9	0,1	2,0	2,5

Tabulka 5: Popis účinností antimikrobiálních vlastností, převzato* z ČSN EN ISO 20743: 2014.

Účinnost antimikrobiálních vlastností	Hodnota antimikrobiálního účinku R
Slabá	$1 < R < 2$
Významná*	$2 \leq R < 3$
Silná*	$R \geq 3$

Z výsledků v tabulce 4 vyplývá, že vzorek PET s lakem obsahujícím 1 % hmotn. ZnFTC-HEMA a 0,020 % hmotn. PyrZn prokázal slabou antimikrobiální účinnost vůči neobalenému bakteriofágu ϕ X174 při osvitě a silnou antimikrobiální účinnost vůči obalenému bakteriofágu ϕ 6 při osvitě i inkubaci ve tmě.

Vzorek PET s lakem obsahujícím 1 % hmotn. ZnFTC-HEMA projevil významnou antimikrobiální účinnost vůči neobalenému bakteriofágu ϕ X174 při osvitě; vůči obalenému bakteriofágu ϕ 6 pak silnou antimikrobiální účinnost při osvitě a významnou účinnost při inkubaci ve tmě.

PyrZn obsažený v laku podle těchto výsledků nepůsobí inhibičně na bakteriofág ϕ X174, zatímco přidávkou ftalocyaninu je biocidní funkce laku posílena a je pozorována slabá až významná funkce laku. V případě bakteriofágu ϕ 6 kombinace PyrZn se ZnFTC-HEMA zajistila silnou účinnost za podmínek s osvitě i bez osvitě.

Příklad 15: Test laků v reálném prostředí

Lak, jehož příprava je popsána v příkladu 12, obsahující 1 % hmotn. ZnFTC-HEMA a 0,02 % hmotn. PyrZn byl nanesen tiskovou technikou šterbinové nanášení neboli slot die ve stroji SmartCoater v kotoučovém režimu na samolepicí PET fólie šíře 28 cm a sušen při 140 °C při rychlosti nanášení 0,5 m/min. V jiném nepopsaném příkladu provedení je možné nanést fólii libovolnou známou tiskovou nebo nanášecí technikou.

Fólie byly se souhlasem dvou provozovatelů obchodních řetězců umístěny na dotykové displeje jejich obsluhovaných nebo samoobslužných pokladen. Žádné další speciální osvětlení do prostorů pokladen nebylo implementováno, prostory pokladen byly osvětlovány pouze běžným interiérovým osvětlením. Na jednu pokladnu byla vždy umístěna fólie bez laku sloužící jako reference, na dvě další pokladny fólie s aditivovaným lakem, shodně v obou řetězcích. Pokladny s referenční fólií podléhaly standardní údržbě spočívající v otírání dezinfekcí dvakrát denně. Pokladny opatřené fólií s aditivovaným lakem zůstávaly po celou dobu testu bez údržby dezinfekcí či jakéhokoliv otírání a případné výměny fólie. V týdenních intervalech byly odbírány vzorky kontaminace povrchů stěrovou metodou pomocí nerezové šablony 10x10 cm a sterilního tamponu, provedeno dle ČSN 560100 (vydáno 22.05.1968). Odběry byly prováděny ve stejném čase. Počty nalezených mikroorganismů jako jsou bakterie, kvasinky a plísně jsou

uvedeny jako počet kolonie tvořících jednotek na testované ploše 100 cm². Hodnoty inhibice jsou uvedeny v procentech a vztahují se na hodnotu zjištěnou u reference, kterou byla pokladna s čistou fólií v den odběru.

- 5 Tabulka 6: Výsledky testování laků připravených dle předkládaného vynálezu podle příkladu 15.

Interval (týdny)	1. řetězec					2. řetězec				
	ref	I		II		ref	III		IV	
	KTJ	KTJ	Inhibice [%]	KTJ	Inhibice [%]	KTJ	KTJ	Inhibice [%]	KTJ	Inhibice [%]
1	2070	20	99	<1	100	1420	55	96	5	>99
2	660	325	51	140	79	780	155	80	140	80
3	3210	855	73	210	94	6550	550	92	3150	52
4	6795	945	86	1325	81	4850	2125	56	1175	76

- 10 Z výsledků získaných testováním za reálných podmínek lze deklarovat dlouhodobý antimikrobiální efekt aditivovaného laku. I přes dvoufázovou denní údržbu povrchu referenčních vzorků byla kontaminace fólií s lakem obsahujícím ZnFTC-HEMA a PyrZn významně nižší, minimální zjištěná hodnota inhibice byla 51 %, ve většině případů však byly zjištěny hodnoty větší než 70 %.

15

Průmyslová využitelnost

- 20 Vodouředitelný hybridní lak podle tohoto vynálezu lze využít jako povrchovou úpravu pro dlouhodobou širokopásmovou ochranu před ulpěním bakterií, virů a/nebo kvasinek, a to zejména u často dotýkaných míst jako jsou madla nebo zábradlí ve veřejných prostorech, případně dotykové displeje obrazovek v bankách, úřadech, školách nebo obchodech.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodouředitelný hybridní lak na bázi termoreaktivního silikon-akrylurethanového polymeru, **vyznačující se tím**, že obsahuje biocidní látku určenou k ochraně filmů a nátěrů před mikrobiálním poškozením nebo růstem řas nebo pro konzervaci vláknitých nebo polymerních materiálů, kterými jsou kůže, guma nebo papír nebo textilní výrobky před mikrobiálním poškozením, a současně buď obsahuje fotoaktivní složku na bázi nesubstituovaného ftalocyaninu s centrálním atomem hliníku nebo zinku, která je v laku ve formě vodné disperze s velikostí částic 100 až 200 nm, nebo obsahuje fotoaktivní složku na bázi hydroxyethylmethakrylátovou skupinou nebo piperazinovou skupinou substituovaného ftalocyaninového derivátu s centrálním atomem zinku o koncentraci od 0,05 do 1,0 % hmotn. v polymeru, který je přes uvedenou skupinu provázán s termoreaktivní silikon-akrylurethanovou maticí.

2. Vodouředitelný hybridní lak podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že biocidní látka je vybraná ze skupiny: 1-[[2-(2,4-dichlorfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1*H*-1,2,4-triazol, azoxystrobin, 1,2-benzisothiazol-3(2*H*)-on, (benzothiazol-2-ylthio)methyl thiokyanát, bronopol, 2-butyl-benzo[d]isothiazol-3-on, carbendazim; *p*- chlor-*m*-kresol, 4,5-dichlor-2-oktylisothiazol-3(2*H*)-on, 4,5-dichlor-2-oktyl-2*H*-isothiazol-3-on, chlorid dimethyloktadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]amonný, chlorid dimethyltetradecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]amonný, fludioxonil; 3-jod-2-propynylbutylkarbamát, *N*-(trichlormethylthio)ftalimid, 2-oktyl-2*H*-isothiazol-3-on, pyridin-2-thiol 1-oxid, pyrithion zinku, pyrithion sodíku, nanočástice stříbra, směs chloridu stříbrného a oxidu titaničitého, stříbro absorbováno na oxidu křemičitém, zeolit stříbrno-zinečnatý, dimethyldithiokarbamat sodný, 2-thiazol-4-yl-1*H*-benzoimidazol, kyselina mléčná, octan sodný, benzoát sodný, (+)-kyselina vinná, octová kyselina, propionová kyselina, askorbová kyselina, okt-1-en-3-ol, (Z,E)-tetradec-9,12-dienyl acetát, citronelal nebo síran železnatý.

3. Dotyková fólie na bázi polyethyltereftalátu, nebo polypropylenu, nebo polyethylenu, **vyznačující se tím**, že její povrch je opatřen vodouředitelným hybridním lakem podle některého z nároků 1 až 2.