

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

310 318

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

- C09D 5/14 (2006.01)
- C09D 183/04 (2006.01)
- C09D 1/00 (2006.01)
- C09K 23/00 (2022.01)
- C09D 5/02 (2006.01)
- C01G 9/02 (2006.01)
- C01G 9/00 (2006.01)
- C01G 3/00 (2006.01)
- C01G 3/02 (2006.01)
- C01G 23/00 (2006.01)
- C01G 23/047 (2006.01)
- C01G 5/00 (2006.01)
- C01G 53/00 (2006.01)
- C01G 49/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: 2021-587
- (22) Přihlášeno: 21.12.2021
- (40) Zveřejněno: 28.06.2023
(Věstník č. 26/2023)
- (47) Uděleno: 09.01.2025
- (24) Oznámení o udělení ve věstníku: 19.02.2025
(Věstník č. 8/2025)

(56) Relevantní dokumenty:
M. B. Chobba et al. Ag-TiO2/PDMS nanocomposite protective coatings: synthesis, characterization, and use as a self-cleaning and antimicrobial agent. Progress in Organic Coatings. Elsevier, 15.5.2021, 2021, Vol. 158, No. 106342, p. 1-17, ISSN 0300-9440.
CZ 21553 U1; CZ 28641 U1; CZ 2010-652 A3; CZ 2015-417 A3; GB 834962 A; EP 1512728 A1.

- (73) Majitel patentu:
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ
- (72) Původce:
Ing. Vojtěch Růžek, Liberec, Liberec XII-Staré
Pavlovice, CZ
prof. Ing. Petr Louda, CSc., Dlouhý Most, CZ
- (74) Zástupce:
Dobroslav Musil a partneři s.r.o., Zábrdovická
917/11b, 615 00 Brno, Zábrdovice

(54) Název vynálezu:
**Antimikrobiální hydrofobizační kapalina
pro povrchovou ochranu savých
minerálních materiálů**

(57) Anotace:
Vynález se týká antimikrobiální hydrofobizační kapaliny pro povrchovou ochranu savých minerálních materiálů, která obsahuje vodnou emulzi siloxanů s podílem siloxanů v rozmezí 3 až 12 % hmotn. celkové hmotnosti emulze, která dále obsahuje nanočástice a/nebo mikročástice kovů a/nebo jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi v množství 0,001 až 8 % hmotn. vzhledem k původní vodné emulzi siloxanů pro nanočástice a v množství 0,1 až 8 % hmotn. vzhledem k původní vodné emulzi siloxanů pro mikročástice, přičemž velikost nanočástic je v intervalu 5 až 1000 nm a velikost mikročástic je v intervalu 1 až 50 µm.

Antimikrobiální hydrofobizační kapalina pro povrchovou ochranu savých minerálních materiálů

5 Oblast techniky

Vynález se týká antimikrobiální hydrofobizační kapaliny pro povrchovou ochranu savých minerálních materiálů.

10

Dosavadní stav techniky

Savé minerální materiály jsou představovány například geopolymery. To jsou anorganické polymery vznikající polykondenzací hlinitokřemičitanů v zásaditém prostředí, kterého se obvykle dosahuje pomocí speciálních „aktivátorů“, tedy koncentrovaných roztoků hydroxidů či oxidů alkalických kovů. Jako základ pro geopolymery pak lze použít například metakaolinové cementy či bezuhlíkatý odletový popílek s vysokým obsahem oxidu křemičitého a hlinitého, který lze využít i k výrobě běžného betonu. Při geopolymeraci vzniká 3D zeolitická struktura a tento proces imituje přírodní vytvrzování hornin.

20

Geopolymery lze využívat jako alternativu k běžnému portlandskému cementu, což je nejčastěji používaný základ pro beton. Mezi jejich výhody patří především lepší pevnost v tahu, odolnost vůči chemikáliím a vysokým teplotám a nižší energetické nároky pro výrobu. Nevýhodou je pak nižší pevnost v tahu za ohybu a vysoká zásaditost, která znemožňuje využití některých výztuží, především lehkých kovů či běžných skleněných vláken.

25

Jednou z hrozeb pro minerální stavební materiály je mikrobiální degradace, při které je povrch kolonizován nejrůznějšími mikroorganismy (bakterie, houby, lišejníky a řady), které jej mohou mechanicky narušovat či produkovat chemikálie, které napomáhají zvyšovat jeho rozpustnost či jej rozpouštějí samy. Geopolymery a beton jsou proti tomuto jevu odolné, díky své vysoké zásaditosti, nicméně stále se mohou stát cílem síru oxidujících bakterií, které pomocí biogenních, kyselých sloučenin síry, obvykle sulfan či kyselina sírová, snižují pH povrchu a umožňují jeho kolonizaci jinými mikroorganismy. Toto nebezpečí hrozí především při vystavení dlouhodobé vlhkosti.

35

Pro ochranu betonů či přírodních kamenů se běžně využívají nejrůznější laky, barvy či nátěry, jejichž účelem je obvykle omezit nasákavost těchto materiálů a odpuzovat vodu, což ztěžuje jejich kolonizaci mikroorganismy a geopolymery či betonu pomáhá si zachovat přirozené antimikrobiální vlastnosti.

40

Podstata vynálezu

Podstata antimikrobiální hydrofobizační kapaliny podle vynálezu pro povrchovou ochranu savých minerálních materiálů, zejména geopolymery spočívá v tom, že antimikrobiální hydrofobizační kapalina je tvořena vodnou emulzí siloxanů s podílem siloxanů v rozmezí 3 až 12 % hmotn. vodné emulze siloxanů, a dále je tvořena nanočásticemi a/nebo mikročásticemi kovů a/nebo jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi v množství 0,001 až 8 % hmotn. vzhledem k hmotnosti vodné emulze siloxanů pro nanočástice a v množství 0,1 až 8 % hmotn. vzhledem k hmotnosti vodné emulze siloxanů pro mikročástice, přičemž velikost nanočástic je v intervalu 5 až 1000 nm a velikost mikročástic je v intervalu 1 až 50 μm . Tato kapalina je vhodná i pro silně porézní minerální materiály, které dokáží zachytit v pórech mikročástice a/nebo nanočástice obsažené v kapalině.

50

Kovy a/nebo jejich oxidy s antimikrobiálními vlastnostmi jsou při tom zvoleny ze skupiny stříbro, měď, nikl, zinek, titan, železo, oxid měďnatý, oxid zinečnatý, oxid titaničitý, buď samostatně, nebo v kombinaci.

- 5 Ve výhodném provedení je přídavek nanočástic a/nebo mikročástic kovů a/nebo jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi v práškové formě.

Pro přidávání přídavku nanočástic kovů a/nebo jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi lze s výhodou použít nanočástice v koloidním roztoku, přičemž celkový podíl siloxanů je v rozmezí 1 až 40 % hmotn. antimikrobiální hydrofobizační kapaliny.

Antimikrobiální hydrofobizační kapalina podle vynálezu může dále ke zlepšení stabilizace a zpomalení sedimentace obsahovat organické rozpouštědlo nemísitelné s vodou, například xylen, v množství 0,1 až 50 % hmotn. vodné emulze siloxanů. Po přidání rozpouštědla je nutné emulzi znovu homogenizovat.

Ke zpomalení sedimentace lze přidat zahušťovadlo na bázi celulózy, například hydroxyethylcelulózu, karboxymethylcelulózu, apod. v množství 0,1 až 30 % hmotn. vodné emulze siloxanů.

20

Příklady uskutečnění vynálezu

Antimikrobiální hydrofobizační kapalina pro povrchovou ochranu savých minerálních materiálů, zejména geopolymerů, je založena na emulzi siloxanů ve vodě. Samostatná vodná emulze siloxanů představuje známý penetrační nátěr, používaný jako předúprava pro nanášení dalších nátěrů, například barev, nebo samostatně jako hydrofobní úprava povrchu materiálů. Tato emulze může být dále upravována přídavkem mikročástic a/nebo nanočástic. Pro zahuštění se přidává hydroxyethylcelulóza. Přídavkem xyleny se emulze převede na vodo-xylenovou emulzi, jejímž účelem je především stabilizace mikročástic a nanočástic.

Antimikrobiální hydrofobizační kapalina podle vynálezu obsahuje vodnou emulzi siloxanu s obsahem siloxanu v rozmezí 3 až 12% hmotnosti ve vodné emulzi. Do této vodné emulze jsou přidány nanočástice nebo mikročástic kovů s antimikrobiálními vlastnostmi jako je stříbro, měď, nikl, zinek, titan, železo a/nebo jejich oxidy, jako jsou oxid měďnatý, oxid zinečnatý, oxid titaničitý, přičemž jsou možné i vzájemné kombinace nanočástic a/nebo mikročástic těchto kovů a/nebo jejich oxidů.

Nanočástice a/nebo mikročástice kovů a/nebo jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi se přidávají do roztoku v práškové formě v množství 0,001 až 8 % hmotn. původní siloxanové emulze pro nanočástice a v množství 0,1 až 8 % hmotn. původní siloxanové emulze pro mikročástice, načež se důkladně promíchají, aby se zajistilo jejich rovnoměrné rozptýlení v roztoku. To platí jak pro nezahuštěný, tak zahuštěný roztok. Metoda míchání je libovolná, jen pro feromagnetické kovy, především železo a nikl, není vhodné používat magnetická míchadla. Velikostí mikročástic je v rozmezí 1 až 50 μm v průměru. Tyto mikročástice slouží k zajištění antimikrobiálních vlastností, nicméně je nutné kapalinu před použitím důkladně rozmíchat, vzhledem k rychlé sedimentaci mikročástic v neupraveném roztoku. Nanočástice, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí 5 až 1000 nm, mají oproti mikročásticím vyšší stabilitu v roztoku a vyšší specifický povrch, díky čemuž jsou též efektivnější v zajišťování antimikrobiálních vlastností, nicméně jsou výrazně dražší. Z těchto důvodů je nanočástic obvykle využíváno menší množství než mikročástic.

Ke zpomalení sedimentace je možné použít zahušťovadlo, například na bázi celulózy (hydroxyethylcelulóza, karboxymethylcelulóza apod.) či jiných polysacharidů (algináty, xanthan apod.) a to v rozsahu 0,1 až 20% hmotnosti původní siloxanové emulze. Alternativní metodou

55

stabilizace pak může být ještě převedení na emulzi pomocí přidání organického rozpouštědla nemísitelného s vodou, například xylenu, v rozsahu 0,1 až 50% hmotnosti původní siloxanové emulze a následnou opětovnou homogenizací.

- 5 Nanočástice mohou být do nátěru dodávány i ve formě vodného koloidního roztoku, vzhledem k tomu, že v této formě bývají prodávány, nebo je v ní lze připravit, například redukcí kovových solí. V takovém případě je použit koloidní roztok nanočástic antimikrobiálně působících kovů, stříbro, měď, nikl, zinek, titan, železo, nebo jejich oxidů v množství 1 až 60 % hmotn. původní vodné emulze siloxanů a obsahuje 0,001 až 50 g/l nanočástic. Tento postup je vhodný především
10 v případě použití koncentrovanější emulze siloxanů, aby nebyla emulze tímto koloidním roztokem příliš naředěna.

- Nanočástice, mikročástice a koloidní roztoky lze použít samostatně či ve vzájemné kombinaci, stejně tak jako antimikrobiálně působící kovy nebo jejich oxidy. Organická rozpouštědla pro
15 emulzifikaci a zahušťovadlo mohou být přidána též samostatně nebo ve vzájemné kombinaci.

- Pro ověření uskutečnitelnosti složení a vlastností antimikrobiální hydrofobizační kapaliny pro povrchovou ochranu savých minerálních materiálů podle vynálezu byly realizovány níže uvedené konkrétní příklady kapalin podle vynálezu, které slouží k objasnění vynálezu, nikoliv k jeho
20 omezení.

Příklad 1

- První testovací kapalina byla vytvořena pouze ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 6 %
25 hmotn. a měděných mikročástic do velikosti 10 µm v průměru s podílem 2 % hmotn. siloxanové emulze.

- Takto připravenou kapalinu je možné použít samu o sobě, nicméně je nezbytné ji před použitím důkladně rozmíchat, neboť mikročástice v emulzi rychle sedimentují. Využitím je vhodná
30 především pro silně porézní minerální materiály, které dokáží zachytit v pórech větší množství mikročástic. Šestiprocentní obsah siloxanu v emulzi je optimální pro využití jako hydrofobizační nátěr.

Příklad 2

- 35 Další testovací kapalina byla vytvořena pouze ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 6 % hmotn. a niklových mikročástic o velikosti od 1 do 10 µm v průměru s podílem 2 % hmotn. siloxanové emulze.

- 40 Takto připravenou kapalinu je možné použít samu o sobě, nicméně je nezbytné ji před použitím důkladně rozmíchat, neboť mikročástice v emulzi rychle sedimentují. Využitím je vhodná především pro silně porézní minerální materiály, které dokáží zachytit v pórech větší množství mikročástic. Šestiprocentní obsah siloxanu v emulzi je optimální pro využití jako hydrofobizační nátěr. Mikročástice niklu, nebo jiných antimikrobiálně působících kovů, představují alternativu
45 oproti mikročásticím mědi, přičemž též mění výslednou barvu nátěru. V alternativních testovacích kapalinách byly mikročástice niklu nahrazeny mikročásticemi zinku, nebo mikročásticemi titanu, nebo mikročásticemi železa, nebo mikročásticemi oxidu měďnatého, nebo mikročásticemi oxidu zinečnatého, nebo mikročásticemi oxidu titaničitého. Rozměry mikročástic se pohybovaly v intervalu od 1 do 50 µm. Uvedené kovy a/nebo jejich oxidy s antimikrobiálními
50 vlastnostmi byly testovány jak samostatně, tak v kombinacích. Pro všechny kovy a/nebo jejich oxidy s antimikrobiálními vlastnostmi byly v testovacích kapalinách použity mikročástice v množství od 0,1 do 8 % hmotn. vzhledem k průvodní vodné emulzi siloxanů.

Příklad 3

5 Další testovací kapalina je tvořena pouze ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 3 % hmotn. a měděných mikročástic do velikosti 10 µm v průměru s podílem 2 % hmotn. siloxanové emulze.

10 Takto připravenou kapalinu je možné použít samu o sobě, nicméně je nezbytné ji před použitím důkladně rozmíchat, neboť mikročástice v emulzi rychle sedimentují. Využitím je vhodná především pro silně porézní minerální materiály, které dokáží zachytit v pórech větší množství mikročástic. Nižší obsah siloxanové emulze též snižuje hydrofobizační vlastnosti nátěru.

Příklad 4

15 Další testovací kapalina je tvořena pouze ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 12 % hmotn. a měděných mikročástic do velikosti 10 µm v průměru s podílem 2 % hmotn. siloxanové emulze.

20 Takto připravenou směs je možné použít samu o sobě, nicméně je nezbytné ji před použitím důkladně rozmíchat, neboť mikročástice v emulzi rychle sedimentují. Vyšší obsah siloxanu například umožňuje dodatečné ředění směsi nebo je vhodný pro přípravu emulzí s organickými rozpouštědly, kterých může být použito až 50 % původní hmotnosti siloxanové emulze, nebo pro zesílení povrchové vrstvy.

Příklad 5

25 Další testovací kapalina byla vytvořena ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 6 % hmotn., hydroxyethylcelulózy v podílu 2 % hmotn. siloxanové emulze jakožto zahušťovadla a měděných mikročástic do velikosti 10 µm v průměru s podílem 1 % hmotn. siloxanové emulze.

30 V takto připravené kapalině je výrazně omezena sedimentace mikročástic díky zahuštění roztoku, nicméně opět je nutné důkladné rozmíchání, především pro zabránění hrudkování hydroxyethylcelulózy, které pro důkladné zahuštění stačí relativně malý hmotnostní podíl. Při nanesení na porézní materiál se mikročástice koncentrují především v povrchové vrstvě, kde vzniká i vrstva samotného zahušťovadla, po jeho případném odstranění však materiál zůstává hydrofobní díky penetračním vlastnostem siloxanové emulze.

35

Příklad 6

40 Další testovací kapalina byla vytvořena ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 6 % hmotn., hydroxyethylcelulózy v podílu 2 % hmotn. siloxanové emulze jakožto zahušťovadla a stříbrných mikročástic do velikosti 10 µm v průměru s podílem 0,1 % hmotn. siloxanové emulze.

Stříbro je efektivnější antimikrobiální prostředek než měď, a pro zajištění antimikrobiálních vlastností je možné jeho využití v menším množství než například mědi.

45 Příklad 7

50 Další testovací kapalina byla vytvořena ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 6 % hmotn., xylenu s podílem 10 % hmotn. celkové hmotnosti výsledné emulze a měděných mikročástic do velikosti 10 µm v průměru s podílem 2 % hmotn. siloxanové emulze. Kapalina byla následně emulzifikována.

Účelem převodu kapaliny na emulzi s jiným rozpouštědlem, obvykle organickým, například xylenem, je stabilizace mikročástic či nanočástic, případně v kombinaci se zahušťovadlem.

Příklad 8

Další testovací kapalina byla vytvořena ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 6 % hmotn. a koloidního roztoku nanočástic stříbra o velikosti 20 až 50 nm s koncentrací 50 mg/l. Podíl tohoto roztoku byl 10 % hmotn. oproti celkové výsledné hmotnosti emulze. Tím poklesla koncentrace siloxanu na 7,2 % hmotn. a koncentrace stříbrných nanočástic poklesla na 5 mg/l.

Koloidní roztoky jsou alternativní metodou dodání nanočástic do emulze siloxanů, jsou totiž stabilní, nanočástice v nich mohou být přímo dodávány nebo se v takové podobě nanočástice dají připravit, například redukcí kovových solí. Využívání koloidních roztoků je také vhodnější pro přidávání do emulzí s vyšším podílem siloxanů, aby nedošlo k přílišnému rozředění a snížení efektivity hydrofobizace.

Příklad 9

Další testovací kapalina byla vytvořena ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 6 % hmotn. a nanočástic mědi dodaných v práškové formě s velikostí do 100 nm a podílem 0,5 % hmotn. emulze siloxanů.

Nanočástice mají vyšší specifický povrch, a tedy vyšší efektivitu a vyšší cenu než mikročástice, je tedy vhodné jich používat menší množství. V alternativních testovacích kapalinách byly nanočástice mědi nahrazeny mikročásticemi niklu, nebo nanočásticemi zinku, nebo nanočásticemi titanu, nebo nanočásticemi železa, nebo nanočásticemi oxidu měďnatého, nebo nanočásticemi oxidu zinečnatého, nebo nanočásticemi oxidu titaničitého. Rozměry nanočástic se pohybovaly v intervalu od 5 do 1000 nm. Uvedené kovy a/nebo jejich oxidy s antimikrobiálními vlastnostmi byly testovány jak samostatně, tak v kombinacích. Pro všechny kovy a/nebo jejich oxidy s antimikrobiálními vlastnostmi byly v testovacích kapalinách použity nanočástice v množství od 0,001 do 8 % hmotn. vzhledem k původní vodné emulzi siloxanů.

Příklad 10

Další testovací kapalina byla vytvořena ze siloxanové emulze s podílem siloxanu 6 % hmotn. a nanočástic stříbra dodaných v práškové formě s velikostí do 100 nm a podílem 0,001 % hmotn. emulze siloxanů.

Stříbro je známé svými silnými antimikrobiálními vlastnostmi, které jsou výrazné i při minimální koncentraci nanočástic, proto je možné je využívat i v malé koncentraci.

Průmyslová využitelnost

Antimikrobiální hydrofobizační kapalinou podle vynálezu lze vytvořit nátěr na bázi penetračního nátěru s příměsí nanočástic či mikročástic, který může být též zahuštěn či převeden na emulzi s organickým rozpouštědlem. Nátěr lze využít pro hydrofobně-antimikrobiální úpravu povrchů minerálních, porézních materiálů, například geopolymérů. Výhodou je, že i při odstranění povrchové vrstvy, především u zahuštěného nátěru, si povrch zachová hydrofobní vlastnosti, díky penetračním vlastnostem siloxanové emulze.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Antimikrobiální hydrofobizační kapalina pro povrchovou ochranu savých minerálních materiálů obsahující vodnou emulzi siloxanů, **vyznačující se tím**, že podíl siloxanů je v rozmezí 3 až 12 % hmotn. vodné emulze siloxanů, která dále obsahuje nanočástice a/nebo mikročástice kovů a/nebo jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi v množství 0,001 až 8 % hmotn. vzhledem k hmotnosti vodné emulze siloxanů pro nanočástice a v množství 0,1 až 8 % hmotn. vzhledem k hmotnosti vodné emulze siloxanů pro mikročástice, přičemž velikost nanočástic je v intervalu 5 až 1000 nm a velikost mikročástic je v intervalu 1 až 50 μm .
- 10 2. Antimikrobiální hydrofobizační kapalina podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kovy a/nebo jejich oxidy s antimikrobiálními vlastnostmi jsou zvoleny ze skupiny stříbro, měď, nikl, zinek, titan, železo, oxid měďnatý, oxid zinečnatý, oxid titaničitý, buď samostatně, nebo v kombinaci.
- 15 3. Antimikrobiální hydrofobizační kapalina podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že nanočástice a/nebo mikročástice kovů a/nebo jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi jsou v práškové formě.
4. Antimikrobiální hydrofobizační kapalina podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že nanočástice kovů a/nebo jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi jsou ve formě koloidního roztoku.
- 20 5. Antimikrobiální hydrofobizační kapalina podle libovolného z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje organické rozpouštědlo nemísitelné s vodou v množství 0,1 až 50 % hmotn. vodné emulze siloxanů.
6. Antimikrobiální hydrofobizační kapalina podle libovolného z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje zahušťovadlo na bázi celulózy v množství 0,1 až 20 % hmotn. vodné emulze siloxanů.