

A01N 43/90 (2006.01)
C10M 177/00 (2006.01)
C10M 135/10 (2006.01)
C10M 133/44 (2006.01)
C09K 5/18 (2006.01)
B23Q 11/10 (2006.01)
C10M 171/06 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

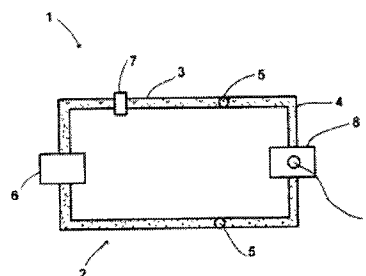
(21) Číslo přihlášky: **2015-28**
 (22) Přihlášeno: **20.01.2015**
 (40) Zveřejněno: **27.07.2016**
(Věstník č. 30/2016)
 (47) Uděleno: **13.06.2018**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **25.07.2018**
(Věstník č. 30/2018)

(56) Relevantní dokumenty:
 Říhová Ambrožová J. et al.: Využití ftalocyaninových preparátů šetrných k prostředí k ochraně okruhů chladicích vod před růstem řas a sinic 2007
 Chem. Listy 101, 315 – 322, ISSN 0009-2770.
 CZ 303612 B6; CZ 20504 U1; CZ 304222 B6; US 2004055965; CZ 303 355 B6.

(73) Majitel patentu:
 Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ
 Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň, CZ

(72) Původce:
 Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D., Pardubice, CZ
 Ing. Marie Karásková, Pardubice, CZ
 Ing. Radka Kořínková, Chrudim, CZ
 doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D., Rokycany, CZ
 Ing. Jan Řeboun, Ph.D., Rokycany, CZ

(74) Zástupce:
 PatentCentrum Sedlák a Partners s.r.o., Husova 5,
 370 01 České Budějovice



(54) Název vynálezu:
**Způsob inaktivace mikroorganismů v
 obráběcích emulzích a zařízení pro
 provádění tohoto způsobu**

(57) Anotace:
 Způsob inaktivace mikroorganismů
 v technologických procesních kapalinách (3),
 zejména v obráběcích emulzích působících
 v pracovním okruhu (2), jehož podstata spočívá
 v tom, že v obráběcí emulzi (3) se rozptýlí ve formě
 částic o průměrné velikosti 150 nm alespoň
 jeden fotosenzitizátor (4) tvořený ftalocyaninem
 hliníku a obráběcí emulze (3) se následně vystaví
 alespoň v jedné části okruhu (2) působení světelného
 LED zdroje (5) s maximem radiace v rozsahu 650 až
 690 nm. Vynález se dále týká zařízení (1) pro
 inaktivaci mikroorganismů pro inaktivaci
 mikroorganismů v obráběcích emulzích (3).

Způsob inaktivace mikroorganismů v obráběcích emulzích a zařízení pro provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu inaktivace mikroorganismů v obráběcích emulzích a zařízení pro provádění tohoto způsobu, především v uzavřených pracovních okruzích technologických procesních kapalin ve strojním, chemickém a energetickém průmyslu.

Dosavadní stav techniky

Procesní kapaliny cirkulující v uzavřených pracovních okruzích často poskytují vhodné prostředí pro výskyt a rozvoj řady mikroorganismů. Jejich přítomnost se negativně projevuje změnou fyzikálně-chemických vlastností kapalin, což má za následek zvýšení ekonomických nákladů na provoz cirkulačních systémů. U chladicích kapalin používaných v energetice nebo v chemickém průmyslu dochází ve zvýšené míře k růstu různých druhů řas, které usazováním na teplosměnných plochách zhoršují účinnost přenosu tepla mezi chladicí kapalinou a chlazeným mediem, vedle toho však masivní nárůsty těchto řas způsobují zanesení čerpadel chladicích médií a jejich mechanické poškození. Podobně u emulzí (směs vody, oleje a aditiv), které se používají ve strojírenství ke chlazení a mazání obráběcích procesů, dochází k masivnímu napadení různými typy mikroorganismů. Tato kontaminace se pak projevuje zhoršením funkčních vlastností těchto obráběcích kapalin, poklesem pH a následně dochází i ke zvýšení koroze obráběného materiálu. Nebezpečná je rovněž kontaminace prostoru v nejbližším okolí daného zařízení přítomnými mikroorganismy, které mohou způsobovat zdravotní potíže u obsluhy tohoto zařízení. Standardní způsob ochrany procesních kapalin před kontaminací mikroorganismy a jejich masivním rozvojem spočívá v používání celé řady průmyslových biocidních látek, které se liší antimikrobiální účinností vůči různým druhům mikroorganismů. Používání těchto biocidních látek má však svá omezení. Jednotlivé biocidní preparáty nemají širokopásmové účinky a v praxi je tedy nutno používat kombinaci více typů látek. Biocidy na bázi organických látek mají omezenou stabilitu a obzvláště v alkalické oblasti dochází k jejich rozkladu, jehož rychlost nelze predikovat. Koncentrace biocidních látek v uzavřených systémech je tak obtížně kontrolovatelná. Rozklad těchto látek vede k tomu, že je jejich koncentrace v systému nedostatečná, u přežívajících mikroorganismů se vytváří rezistence vůči těmto látkám a následně dochází k postupné ztrátě jejich účinnosti. Z důvodů prodloužení životnosti kapalin jsou tyto dodatečně aditivovány dalšími biocidními preparáty, což vede k hlubšímu zatěžování životního prostředí, zejména půdního a vodního ekosystému. Vedle toho hrozí vážné zdravotní komplikace pro obsluhu zařízení, jako jsou obtížně léčitelné dermatózy a respirační onemocnění. Současná legislativa soustavně omezuje používání těch nejnebezpečnějších biocidních preparátů, tím se ale současně zužuje prostor pro možnost používání různých typů biocidů v případě vzniku rezistence.

Úkolem vynálezu je odstranit výše uvedené nedostatky a poskytnout způsob inaktivace mikroorganismů v technologických procesních kapalinách, zejména v obráběcích emulzích působících v pracovním okruhu, který by byl účinný, nepředstavoval riziko pro životní prostředí ani zdravotní rizika pro personál obsluhující tyto pracovní okruhy. Úkolem vynálezu dále je vytvoření zařízení pro inaktivaci mikroorganismů v pracovním okruhu, které by umožňovalo snadnou inaktivaci mikroorganismů.

Podstata vynálezu

Tento úkol je vyřešen vytvořením způsobu inaktivace mikroorganismů v obráběcích emulzích v pracovním okruhu podle předloženého vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že v

obráběcí emulzi se rozptýlí ve formě částic o průměrné velikosti 150 nm alespoň jeden fotosenzitizátor tvořený ftalocyaninem hliníku a obráběcí emulze se následně vystaví alespoň v jedné části okruhu působení světelného LED zdroje s maximem radiace v rozsahu 650 až 690 nm.

5

Princip antimikrobiálního působení výše uvedených fotosenzitizátorů spočívá v jejich interakci se světelným kvantem vhodné vlnové délky za spoluúčasti diatomického kyslíku za vzniku reaktivních kyslíkových forem, zejména pak singletní formy, které jsou vysoce toxické pro různé druhy mikroorganismů. Samotné fotosenzitizátory jsou zcela netoxické bez jakýchkoliv sekundárních vlivů na lidský organizmus. Doba existence reaktivních forem kyslíku je navíc časově omezena na desetiny sekundy, takže dochází k antimikrobiálnímu účinku pouze v okolí přímého působení daného fotosenzitizátoru vystaveného iradiaci světelným zářením vhodné vlnové délky. Antimikrobiální působení reaktivních forem kyslíku je navíc širokopásmové a nevytváří rezistence.

15

Předmětem vynálezu je také zařízení pro fotodynamickou inaktivaci mikroorganismů v obráběcích emulzích v pracovním okruhu zahrnujícím čerpadlo pro nucený oběh obráběcí emulze v pracovním okruhu a zásobní nádrž. Podstata vynálezu spočívá v tom, že obráběcí emulze obsahuje alespoň jeden fotosenzitizátor tvořený ftalocyaninem hliníku, ve formě rozptýlených částic o průměrné velikosti 150 nm, přičemž v alespoň jedné části okruhu je uspořádán světelný LED zdroj s maximem radiace v rozsahu 650 až 690 nm pro ozáření fotosenzitizátoru v obráběcí emulzi.

V uzavřeném pracovním okruhu technologické procesní kapaliny se nařadí vybraný fotosenzitizátor na odpovídající koncentraci. V uzlových bodech pracovního okruhu nebo v zásobnících jsou umístěny světelné zdroje vhodné vlnové délky a při interakci světelného záření, fotosenzitizátoru a diatomického kyslíku rozpuštěného v dané procesní kapalině dochází ke krátkodobému vzniku reaktivních kyslíkových forem, které působí antimikrobiálně vůči všem typům mikroorganismů v systému přítomných. S ohledem na to, že procesní kapaliny v systému cirkulují, je zaručena antimikrobiální ochrana celého systému.

Nezbytným předpokladem pro vznik reaktivních forem kyslíku je kromě interakce fotosenzitizátoru se světlem vhodné vlnové délky také přítomnost diatomického kyslíku. Ten se běžně jako jedna z hlavních složek vzduchu nachází v rozpuštěné formě také v technologických procesních kapalinách, jako jsou právě obráběcí nebo chladicí emulze. Jeho obsah je v procesních kapalinách proměnlivý a závisí na okolních podmínkách. Primární funkce procesních kapalin spočívá v přenosu tepla respektive mazání obráběcích operací, což vyžaduje jejich cirkulaci. V průběhu cirkulace však také dochází k jejich provzdušňování a tak je zajištěna nezbytná přítomnost diatomického kyslíku ke splnění funkce antimikrobiální ochrany.

40

Antimikrobiální účinek je závislý na typu fotosenzitivní látky a na světle vhodné vlnové délky. Limitním faktorem pro použité světlo je vlnová délka vhodná pro daný typ fotosenzitizátoru (většinou v oblasti absorpčního maxima dané látky) a absorbovaná energie. Podle zákonů fotochemie je kvantum generovaného singletního kyslíku, či jiné reaktivní formy kyslíku, přímo úměrné počtu fotonů na danou látku dopadajících. Předmětný vynález se týká fotosenzitizátorů organického původu, které jsou citlivé na viditelnou část světla, jedná se o aromatické sloučeniny, často známé jako barviva, především deriváty fenothiazinu, porfirinu, chlorinů, aminolevulové kyseliny, fenazinů, cyaninů, ftalocyaninů či naftalocyaninů. Jejich účinek je mimo jiné podmíněn i vhodnou molekulovou strukturou daného fotosenzitizátoru, která umožňuje jeho potřebnou penetraci na příslušnou bakterii. Tyto látky jsou v pracovním okruhu procesních kapalin účinné jak v rozpuštěné formě, tak ve formě nanočástic.

50

Výhody vynálezu spočívají ve vysokém antimikrobiálním účinku fotosenzitizátorů rozpuštěných nebo rozptýlených v technologických procesních kapalinách, zejména v obráběcí emulzi, v jejichž důsledku lze tyto kapaliny snadno zbavovat nežádoucích mikroorganismů bez zátěže

55

pro životní prostředí a bez zdravotních rizik pro obsluhující personál přicházející s technologickými procesními kapalinami do styku.

5 Příklady uskutečnění vynálezu

Rozumí se, že dále popsané konkrétní příklady uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů provedení vynálezu na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde speciálně popsána.

Na obr. č. 1 je znázorněno zařízení 1 pro fotodynamickou inaktivaci mikroorganismů tvořené pracovním okruhem 2, v němž cirkuluje technologická procesní kapalina 3, např. obráběcí emulze pro chlazení obráběcích strojů 6 a obrobků nebo chladicí kapalina v energetice nebo chemickém průmyslu. Pracovní okruh 2 je opatřen čerpadlem 7 pro nucený oběh technologické procesní kapaliny 3 v pracovním okruhu 2 a zásobní nádrží 8 pro technologickou procesní kapalinu 3. V jednom příkladu uskutečnění je v technologické pracovní kapalině rozpuštěn fotosenzitizátor 4. V jiném příkladu uskutečnění je fotosenzitizátor 4 v procesní kapalině rozptýlen ve formě částic. Fotosenzitizátor 4 je organického původu. Jedná se o sloučeniny, které jsou citlivé na viditelnou část světla, zejména o aromatické sloučeniny, často známé jako barviva, především deriváty fenothiazinu, porfirinu, chlorinů, aminolevulové kyseliny, fenazinů, cyaninů, ftalocyaninů či naftalocyaninů.

V pracovním okruhu 2 je umístěn zdroj 5 světla v zásobní nádrži 8, kterou je do okruhu 2 dodávána nová technologická procesní kapalina 3, v případě, že je z okruhu vyčerpána. Nicméně procesní kapalina 3 zásobní nádrží 8 neustále protéká během své cirkulace pracovním okruhem 2. Tím dochází k neustálému ozařování procesní kapaliny 3 s obsahem fotosenzitizátoru 4 a tím k neustálé fotodynamické inaktivaci mikroorganismů, které ve znečištěné procesní kapalině 3 vznikají. Průchodem přes zásobní nádrž 8 se světelným zdrojem 5 jsou tyto mikroorganismy neustále a průběžně inaktivovány. Světelný zdroj 5 je v tomto uskutečnění vynálezu LED lampa.

35 Příklad 1 Obecný postup měření fotodynamické inaktivace mikroorganismů

K ověření fotodynamické inaktivace mikroorganismů v technologických procesních kapalinách 3 byly použity infikované obráběcí kapaliny ze strojírenských provozů obsahující směs mikroorganismů v hodnotách 10^6 cfu/ml a výše.

40 Test byl proveden u třech typů procesních kapalin 3, EMULKAT UNI 101P, SEMIX FA 4080LC a EMULZE EM 50-120. Koncentráty byly naemulgovány ve vodě tak, že výsledná emulze obsahovala 5 až 7 % komerčních olejových koncentrátů. U všech uvedených emulzí bylo naměřeno pH = 9,0 až 9,5. Vzorky emulzí byly infikovány výše popsaným vzorkem mikrobiálně napadené emulze na koncentraci 10^6 cfu/ml a následně aditivovány fotosenzitizátorem 4 rozpustným ve vodě nebo mikronizovaným fotosenzitizátorem 4 ve formě nanočástic v rozsahu velikostí 10 až 300 nm. Emulze byla následně vystavena iradiaci ze světelného zdroje 5 tvořeného LED lampou o výkonu 5 W s maximem radiace v oblasti 650 až 690 nm v osvitové jednotce válcového půdorysu o průměru 2,5 cm. Emulze byla v této osvitové jednotce umístěna po definovanou časovou prodlevu a následně byla provedena kontrola koncentrace mikroorganismů v emulzi.

Příklad 2

Podle postupu popsaného v příkladu 1 byla z koncentrátu EMULKAT UNI 101P připravena 5% emulze mikrobiálně infikovaná na hodnotu 10^6 cfu/ml, ke které byl přidán 10% vodný roztok směsi sodných solí mono, di a tri sulfonovaného ftalocyaninu hliníku $(OH)Al\text{FTC}(\text{SO}_3\text{Na})_{1-3}$ na koncentraci 0,01 % fotosenzitizátoru v emulzi. Emulze byla v osvitové jednotce exponována z LED lampy o výkonu 5 W s maximem radiace v oblasti 650 až 690 nm po dobu 24 hodin. Proti kontrole byl zaznamenán pokles mikrobiálního znečištění o 4 řády.

Příklad 3

Podle postupu popsaného v příkladu 1 byla z koncentrátu EMULZE EM 50-120 připravena 7% emulze mikrobiálně infikovaná na hodnotu 10^6 cfu/ml, ke které byl přidán 10% vodný roztok disulfonovaného ftalocyaninu zinku $\text{ZnFTC}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ na koncentraci 0,01 %. Emulze byla v osvitové jednotce exponována z LED lampy o výkonu 5 W s maximem radiace v oblasti 650 až 690 nm po dobu 16 hodin. Proti kontrole nebylo zaznamenáno mikrobiální znečištění řezné kapaliny.

Příklad 4

Podle postupu popsaného v příkladu 1 byla z koncentrátu SEMIX FA 4080LC připravena 5% emulze mikrobiálně infikovaná na hodnotu 10^6 cfu/ml, ke které byla přidána 30% vodná mikrodisperze ftalocyaninů hliníku o průměrné velikosti 150 nm tak, aby koncentrace fotosenzitizátoru v emulzi byla 0,015 %. Emulze byla v osvitové jednotce exponována z LED lampy o výkonu 5 W s maximem radiace v oblasti 650 až 690 nm po dobu 24 hodin. Proti kontrole byl zaznamenán pokles mikrobiálního znečištění o 3 řády.

Příklad 5

Podle postupu popsaného v příkladu 1 byla z koncentrátu SEMIX FA 4080LC připravena 5% emulze mikrobiálně infikovaná na hodnotu 10^6 cfu/ml, ke které byla přidána methylenová modř tak, aby koncentrace fotosenzitizátoru v emulzi byla 0,01 %. Emulze byla v osvitové jednotce exponována z LED lampy o výkonu 5 W s maximem radiace v oblasti 650 až 690 nm po dobu 24 hodin. Proti kontrole byl zaznamenán pokles mikrobiálního znečištění o 4 řády.

Příklad 6

Podle postupu popsaného v příkladu 1 byla z koncentrátu SEMIX FA 4080LC připravena 5% emulze mikrobiálně infikovaná na hodnotu 10^6 cfu/ml, ke které byla přidána disperze polymeru na bázi hydroxyethylmetakrylátu, na kterém je reaktivně vázán monomerní substituent ftalocyaninu zinku tak, aby koncentrace fotosenzitizátoru v emulzi byla 0,015 %. Emulze byla v osvitové jednotce exponována z LED lampy o výkonu 5 W s maximem radiace v oblasti 650 až 690 nm po dobu 24 hodin. Proti kontrole byl zaznamenán pokles mikrobiálního znečištění o 4 řády.

Příklad 7

K ověření účinnosti fotodynamické inaktivace u sinic a řas vyskytujících se v systému pracovních chladicích okruhů 2 byly provedeny laboratorní testy, při kterých se vycházelo z postupu akutního testu toxicity na řasách podle ČSN EN ISO 28692. Princip metody spočívá ve

stanovení toxického účinku látky na inhibici růstu a rozmnožování sinic a řas v jednotlivých koncentracích sledované látky ve srovnání s kontrolami v čistém živném roztoku. Suspenze řas (*Pseudokirchneriella subcapitata*) a sinic (*Synechococcus leopoliensis*) byly aditivovány příslušnými roztoky různě substituovaných ftalocyaninů hliníku a zinku a po světelné expozici byly vyhodnoceny hodnoty EC_{50} . Nejvyšší účinnost vykazoval substituovaný ftalocyanin hliníku, EC_{50} 0,09 mg/l pro řasy a EC_{50} 0,06 mg/l pro sinice.

Příklad 8

Byla připravena suspenze sinic ve vysokých abundancích (40 000 buněk/ml), ke které byl přidán 10% vodný roztok směsi sodných solí mono, di a tri sulfonovaného ftalocyaninu hliníku $(OH)Al FTC(SO_3Na)_{1-3}$ na koncentraci 0,5 až 30 mg/l v suspenzi. Suspenze byla v osvitové jednotce exponována z LED lampy o výkonu 5 W s maximem radiace v oblasti 650 až 690 nm po dobu 24 hodin. Výsledky testů prokázaly, že sinice jsou inhibovány v rozmezí 50 až 90 %.

Příklad 9

Podle postupu popsaného v příkladu 8 byl k suspenzi sinic přidán 10% vodný roztok disulfonovaného ftalocyaninu zinku $ZnFTC(SO_3Na)_2$ na koncentraci 50 mg/l. Suspenze byla v osvitové jednotce exponována z LED lampy o výkonu 5 W s maximem radiace v oblasti 650 až 690 nm po dobu 24 hodin. Sinice byly inhibovány z 80 %.

Průmyslová využitelnost

Způsob inaktivace mikroorganismů, zařízení pro provádění tohoto způsobu, technologická procesní kapalina s antimikrobiální složkou a použití fotosenzitizátoru pro inaktivaci mikroorganismů v technologických procesních kapalinách nacházejí uplatnění v pracovních okruzích obráběcích strojů nebo v chladiřenských okruzích v energetickém a chemickém průmyslu, kde je třeba zabránit množení mikroorganismů, které mohou způsobovat zdravotní potíže obsluhujícímu personálu a mechanické poškození pracovních okruhů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob inaktivace mikroorganismů v obráběcích emulzích (3) cirkulujících v pracovním okruhu (2), **vyznačující se tím**, že v obráběcí emulzi (3) se rozptýlí ve formě částic o průměrné velikosti 150 nm alespoň jeden fotosenzitizátor (4) tvořený ftalocyaninem hliníku, a obráběcí emulze (3) se následně vystaví alespoň v jedné části okruhu (2) působení světelného LED zdroje (5) s maximem radiace v rozsahu 650 až 690 nm.

2. Zařízení (1) pro inaktivaci mikroorganismů v obráběcích emulzích (3) cirkulujících v pracovním okruhu (2), zahrnující pracovní okruh (2) s obráběcí emulzí (3), čerpadlo (7) pro nucený oběh a zásobní nádrž (8), **vyznačující se tím**, že obráběcí emulze (3) obsahuje alespoň jeden fotosenzitizátor (4) tvořený ftalocyaninem hliníku, ve formě rozptýlených částic o průměrné velikosti 150 nm, přičemž v alespoň jedné části okruhu (2) je uspořádán světelný LED zdroj (5) s maximem radiace v rozsahu 650 až 690 nm pro ozáření fotosenzitizátoru (4) v obráběcí emulzi (3).

3. Zařízení podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že světelný LED zdroj (5) je umístěn v zásobní nádrži (8) obráběcí emulze (3).

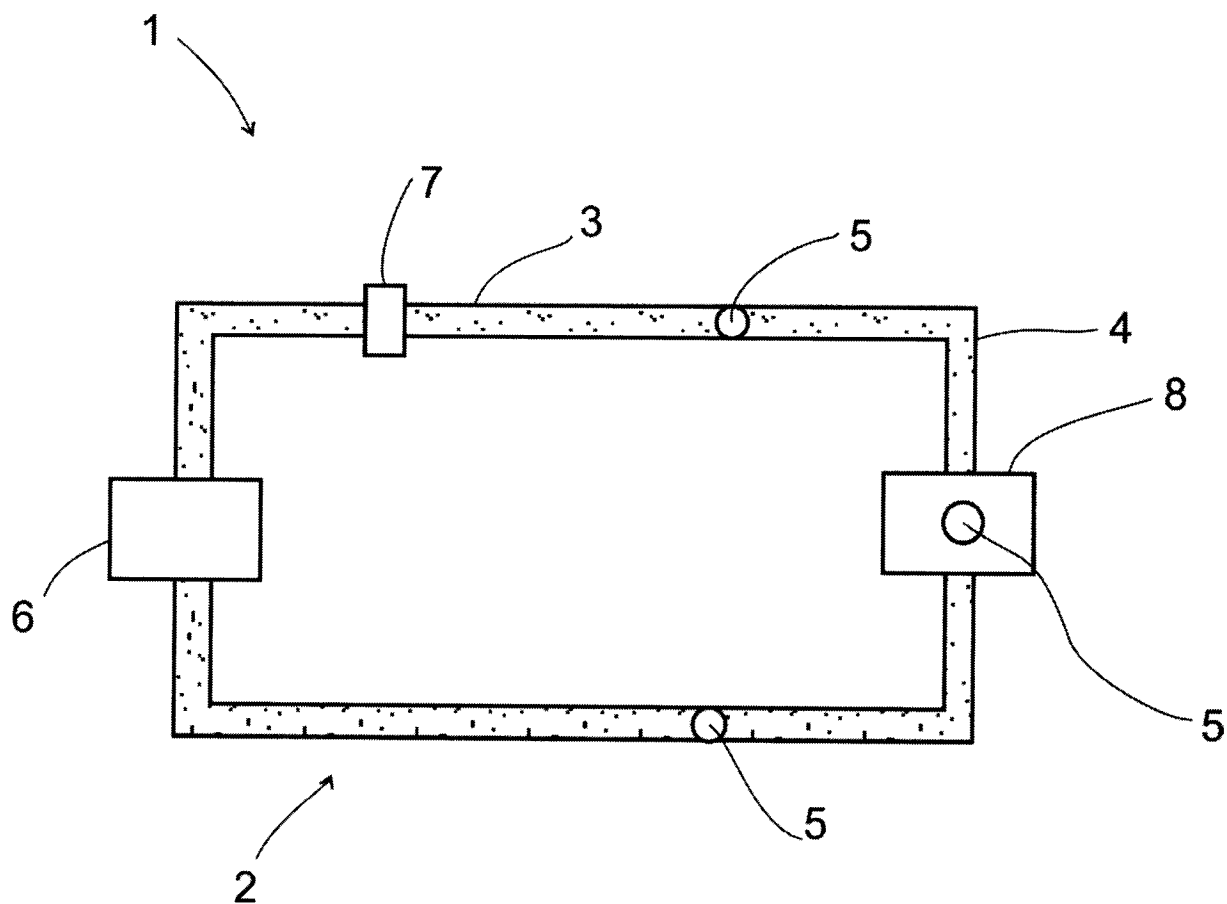
5

1 výkres

10

Seznam vztahových značek

- | | | |
|----|---|---------------------------------|
| | 1 | zařízení |
| | 2 | okruh |
| 15 | 3 | technologická procesní kapalina |
| | 4 | fotosenzitizátor |
| | 5 | světelný zdroj |
| | 6 | stroj |
| | 7 | čerpadlo |
| 20 | 8 | zásobní nádrž |



OBR. 1

5

Konec dokumentu
