(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 242236 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434555**
(22) Data zgłoszenia: **2020.07.03**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.10 BUP 02/2022**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.30 WUP 05/2023**

(51) MKP:

| | |
|---|---|
| ***C04B 41/45*** | *(2006.01)* |
| ***C04B 41/50*** | *(2006.01)* |
| ***C04B 41/65*** | *(2006.01)* |
| ***A01P 3/00*** | *(2006.01)* |

(73) Uprawniony z patentu:
**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**ANTONI WALDEMAR MORAWSKI, Szczecin, PL**
**EWELINA KUSIAK-NEJMAN, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:
**Renata Zawadzka, Szczecin, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób oczyszczania lub zabezpieczania powierzchni cementowych i zastosowanie ditlenku tytanu do oczyszczania lub zabezpieczania powierzchni cementowych**

PL 242236 B1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania powierzchni cementowych z grzybów i pleśni lub zabezpieczania powierzchni cementowych przed grzybami i pleśnią oraz zastosowanie ditlenku tytanu do oczyszczania lub zabezpieczania powierzchni cementowych.

Fugi cementowe, łączące płytki ceramiczne, są silnie narażone na porastanie różnymi odmianami grzybów, zwłaszcza w pomieszczeniach zawilgoconych, co przejawia się zmianą koloru i występowaniem nieestetycznych ciemnych nalotów, szkodliwych dla ludzkiego zdrowia.

Znane jest zabezpieczanie antybakteryjne i antygrzybiczne powierzchni za pomocą różnego rodzaju roztworów, przeważnie organicznych, o działaniu antygrzybowym i/lub antybakteryjnym. Znane jest też pokrywanie ceramiki materiałami antygrzybowymi i antybakteryjnymi warstwą antybakteryjnych metali lub fotoaktywnego ditlenku tytanu.

W opisie patentowym PL/EP2611310 przedstawiono formulację antybakteryjną do nasycania materiałów, która składa się z mieszaniny kwasów organicznych, α,β-nienasyconych aldehydów alifatycznych i terpenów o właściwościach antybakteryjnych. Z opisu patentowego EP2768539 znana jest formulacja przeciwdrobnoustrojowa z kwasem pelargonowym. Środek składa się z kwasów organicznych i aldehydów, które wywołują efekt synergiczny w porównaniu do wysokich zawartości pojedynczych komponentów.

W opisie patentowym EP2519504 opisano drugorzędowe pochodne 8-hydroksychinolino-7-karboksyamidy i ich dopuszczalne farmaceutyczne sole jako użyteczne środki przeciwgrzybicze, a także sposób ich wytwarzania. Zbadana została w szczególności ich aktywność przeciwko *Tricophyton rubrum*, *Tricophyton metagrophytes*, *Aspergillus niger* i *Scopulariopsis brevicaulis* oraz przeciwko wybranym gatunkom *Candida*.

W opisie patentowym EP1750744 przedstawiono lek do leczenia infekcji grzybiczych zawierający kombinację pentraksyny PTX3 i środka przeciwgrzybiczego do leczenia aspergilozy, która jest główną przyczyną szpitalnego zapalenia płuc i śmierci w przypadkach przeszczepów alogenicznych szpiku (BM).

Z opisu patentowego PL 192514 znany jest środek do odgrzybiania i hydrofobizacji murów, składający się z wody wapiennej, kwasu fosforowego oraz mocznika koloidalnego, który charakteryzuje się tym, że ma postać emulsji, która zawiera kwas fosforowy w ilości wagowej 5–25%, mocznik w proporcji wagowej od 1–15% oraz roztwór wodorotlenku wapnia w ilości wagowej 0,1–30%, rozpuszczone w wodzie. Z opisu patentowego PL 211780 znany jest środek do odgrzybiania i hydrofobizacji murów w postaci emulsji zawierającej kwas fosforowy w ilości wagowej 5–25%, mocznik w proporcji wagowej od 1–15% oraz wodorotlenek wapnia w ilości 0,1–30%, które rozpuszczone są w zawiesinie wodnej.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.378852 opisano seskwiterpenowy cykliczny alkohol karotol – jako środek fungistatyczny, aktywny wobec kilku szczepów grzybów, zwłaszcza obejmujących fitopatogeny, saprofity i dematofity. Jako źródło karotolu stosowano olejek eteryczny, uzyskany z nasion marchwi, w którym głównym składnikiem jest seskwiterpenowy cykliczny alkohol, stosowany w stężeniach nie mniejszych niż 150 mg/l. W celu ochrony materiałów, surowców i produktów przed działaniem grzybów w rodzaju *Alternaria*, *Fusarium* i *Penicillium*, karotol nanosi się na chronione powierzchnie w postaci powłoki ochronnej. Karotol wprowadza się w postaci roztworu, zawiesiny lub emulsji do całej objętości materiałów.

W opisie patentowym EP2669274 przedstawiono heterocykliczne związki organiczne zawierające pierścień pirydynowy nie skondensowany z innymi pierścieniami, z atomem wodoru i węgla bezpośrednio połączonym z azotem pierścieniowym nie posiadającym podwójnego wiązania między pierścieniami.

Heterocykliczne podstawione pochodne pirydyny stanowiły główny składnik środków antygrzybowych opisanych w patentach EP2628738 oraz EP2065377 (Eischi R&D Management Co., Ltd., Tokio, Japonia).

Z opisu patentowego EP3144288 znane jest rozwiązanie pokrycia sanitarnych urządzeń z glazury warstwą na bazie fotokatalitycznego ditlenku tytanu w trakcie temperaturowej obróbki ceramiki (patent). Użyty fotokatalizator wykazuje odporność na działanie kwasów i alkaliów. Warstwa składa się z ditlenku tytanu w ilości 77–95% mas., tlenku cyrkonu (5–25% mas.) oraz warstwy przejściowej o składzie: ditlenek krzemu (85–98% mas.) oraz ditlenku tytanu i/lub tlenku cyrkonu w ilości 2–15% mas.

W opisie patentowym EP2810924 A4 przedstawiono sposób pokrywania szkieł fotoaktywnym filmem na bazie ditlenku tytanu. Film składał się z cząstek ditlenku krzemu o wymiarach 30–200 nm oraz ditlenku tytanu o wymiarach 2–20 nm.

Znany jest preparat firmy LUMICHEM o nazwie TITANsolid, zawierający ditlenek tytanu do pokrywania powierzchni wymagającej podwyższonej higieny (np. w obiektach medycznych, gastronomicznych, sportowych).

Wyżej przedstawione metody powlekania materiałów filmami o działaniu antygrzybowym i/lub anybakteryjnym opierają się na zastosowaniu zaawansowanych mieszanin związków organicznych, roztworów organicznych, gdzie niejednokrotnie stosowane pierścieniowe związki oddziaływają negatywnie na zdrowie osób w trakcie stosowania lub dojrzewania warstw. Problemem technicznym do rozwiązania jest znalezienie sposobu powlekania materiałów cementowych związkiem o właściwościach antygrzybowych, a zarazem neutralnym dla zdrowia człowieka.

Sposób oczyszczania lub zabezpieczania powierzchni cementowych, według wynalazku, z wykorzystaniem fotoaktywnego ditlenku tytanu w formie anatazowej, charakteryzuje się tym, że fotoaktywny ditlenek tytanu w formie anatazowej miesza się z gliceryną, do uzyskania jednolitej zawiesiny, następnie zawiesinę wciera się mechanicznie w powierzchnię cementową do uzyskania suchej powierzchni, po czym nadmiar ditlenku tytanu usuwa się poprzez przemycie strumieniem wody, następnie całość poddaje się naświetlaniu żarówkami, przy czym udział masowy ditlenku tytanu w zawiesinie wynosi od 1 do 60%.

Zastosowanie ditlenku tytanu w formie anatazowej do oczyszczania lub zabezpieczania powierzchni cementowych, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że ditlenek tytanu stosuje się w zawiesinie z gliceryną, w ilości od 1 do 60% masowych.

Zastosowanie w rozwiązaniu według wynalazku zawiesiny/emulsji anatazowego ditlenku tytanu w bezpiecznej chemicznie glicerynie jest neutralne dla zdrowia, a odpowiedni, ale prosty sposób nanoszenia/powlekania powierzchni, daje skuteczne efekty w usuwaniu grzybów z powierzchni cementowych oraz skutecznie zapobiega ich dalszemu rozwojowi pod wpływem działania oświetlenia stosowanego w pomieszczeniach użytkowych. Gliceryna jest środkiem nietoksycznym, nie jest lotna i łatwo rozpuszcza się w wodzie. Właściwości te zostały wykorzystane w niniejszym wynalazku w ten sposób, że zawiesinę ditlenku tytanu rozprowadza się po powierzchni poprzez wcieranie. W tym etapie gliceryna z $TiO_2$ łatwo wnika w strukturę porowatą podłoża, a jej nadmiar usuwany jest poprzez spłukiwanie wodą, podczas gdy $TiO_2$ pozostaje osadzony w strukturze porowatej podłoża.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawione jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Do szklanej zlewki wsypano 1 gram ditlenku tytanu w formie anatazu (o wielkości krystalitów ok. 11 nm i powierzchni właściwej ok. 230 $m^2/g$), który tworzy aglomeraty o wymiarze ok. 250 nm. Następnie do ditlenku tytanu dodano 99 gramów gliceryny o gęstości 1,26 $g/cm^3$. Całość dobrze wymieszano do utworzenia jednolitej zawiesiny. Odnotowano wysoki stopień dyspersji ditlenku tytanu w glicerynie.

Przy pomocy pędzla malarskiego wyżej opisaną zawiesinę nakładano na jasne fugi, które uległy pokryciu ciemnymi plamami grzybów w kabinie prysznicowej łazienki. Następnie, warstwę fotoaktywnej zawiesiny nałożoną na zanieczyszczone fugi wcierano przy użyciu miękkiej tkaniny do wyschnięcia. Po czym nadmiar ditlenku tytanu odmywano strumieniem wody. Łazienka o wymiarach 1,5 m × 4 m = 6 $m^2$ oświetlana była 4 żarówkami halogenowymi o mocy 30 W każda przez ok. 4 godziny dziennie w warunkach normalnej eksploatacji. Po upływie 20 dni odnotowano zanik ciemnych plam grzybów i pleśni z powierzchni zanieczyszczonych fug, które odzyskały pierwotną barwę. Barwa ta otrzymywała się przez kolejne 2–3 miesiące w warunkach normalnej eksploatacji łazienki.

Przykład 2

Postępowano analogicznie, jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że do 5 gramów ditlenku tytanu w formie anatazu dodano 95 gramów gliceryny.

Badanie właściwości antygrzybowych przygotowanej zawiesiny przeprowadzono analogicznie jak opisano w przykładzie 1, z tą różnicą, że po upływie 14 dni zaobserwowano zanik ciemnych plam grzybów i pleśni z powierzchni zanieczyszczonych fug. Oczyszczone fugi odzyskały pierwotną barwę, która była trwała przez 3 miesiące w warunkach normalnej eksploatacji łazienki.

Przykład 3

Postępowano analogicznie, jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że do 10 gramów ditlenku tytanu dodano 90 gramów gliceryny.

Badanie właściwości antygrzybowych przygotowanej zawiesiny przeprowadzono analogicznie jak opisano w przykładzie 1, z tą różnicą, że po upływie 10 dni zaobserwowano zanik ciemnych plam

grzybów i pleśni z powierzchni zanieczyszczonych fug. Oczyszczone fugi odzyskały pierwotną barwę, która była trwała przez 4 miesiące w warunkach normalnej eksploatacji łazienki.

Przykład 4

Zawiesinę przygotowano analogicznie jak w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że ilość zastosowanego ditlenku tytanu i gliceryny wynosiła po 50 gramów.

Badanie właściwości antygrzybowych przygotowanej zawiesiny przeprowadzono analogicznie jak opisano w przykładzie 1. Po upływie 6 dni z powierzchni fugi znikały ciemne plamy pochodzące od grzybów i pleśni, i odzyskały one pierwotną barwę, która była trwała przez 5 miesięcy w warunkach normalnej eksploatacji łazienki.

Przykład 5

Zawiesinę przygotowano analogicznie jak w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że zmieszano ditlenek tytanu i glicerynę w ilości 60 do 40 gramów.

Badanie właściwości antygrzybowych przygotowanej zawiesiny przeprowadzono analogicznie jak opisano w przykładzie 1. Po upływie 6 dni odnotowano zanik ciemnych plam grzybów i pleśni z powierzchni zanieczyszczonych fug, które odzyskały pierwotną barwę. Barwa ta utrzymywała się przez kolejne 6 miesięcy w warunkach normalnej eksploatacji łazienki.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania lub zabezpieczania powierzchni cementowych z wykorzystaniem fotoaktywnego ditlenku tytanu w formie anatazowej, **znamienny tym**, że fotoaktywny ditlenek tytanu w formie anatazowej miesza się z gliceryną, do uzyskania jednolitej zawiesiny, następnie zawiesinę wciera się mechanicznie w powierzchnię cementową do uzyskania suchej powierzchni, po czym nadmiar ditlenku tytanu usuwa się poprzez przemycie strumieniem wody, następnie całość poddaje się naświetlaniu żarówkami, przy czym udział masowy ditlenku tytanu w zawiesinie wynosi od 1 do 60%.
2. Zastosowanie ditlenku tytanu w formie anatazowej do oczyszczania lub zabezpieczania powierzchni cementowych, przy czym ditlenek tytanu stosuje się w zawiesinie z gliceryną, w ilości od 1 do 60% masowych.