



(51) МПК
C09D 5/14 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 5/14 (2019.05); C09D 5/03 (2019.05); C09D 163/00 (2019.05); C09D 167/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2017140581, 21.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.11.2017

Дата регистрации:
23.09.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.11.2017

(43) Дата публикации заявки: 21.05.2019 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 23.09.2019 Бюл. № 27

Адрес для переписки:

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
 ФГБОУ ВО "СПбГТИ(ТУ)", УНИ

(72) Автор(ы):

Машляковский Леонид Николаевич (RU),
 Егорова Нина Алексеевна (RU),
 Козьмина Наталия Сергеевна (RU),
 Котов Сергей Дмитриевич (RU),
 Шкиндер Вера Вячеславовна (RU),
 Котова Дарья Дмитриевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Санкт-Петербургский
 государственный технологический институт
 (технический университет)" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2478678 C2, 10.04.2013. SU 966103
 A1, 15.10.1982. RU 2282649 C1, 27.08.2006. RU
 2371460 C2, 27.10.2009. RU 2131897 C1,
 20.06.1999. SU 1432080 A1, 23.10.1988. RU
 2180907 C2, 27.03.2002. RU 2420553 C2,
 10.06.2011. RU 2169163 C1, 20.06.2001. RU
 2471840 C2, 10.01.2013. US 20140322287 A1,
 30.10.2014. US 8063116 B2, 22.11.2011.

(54) БИОЦИДНАЯ ПОРОШКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к составам для нанесения полимерных порошковых покрытий, содержащих бактерицидные и биоцидные добавки. Предложены композиции на основе эпоксидных карбоксилсодержащих полиэфирных смол, их смесей и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в качестве биоцидного ингредиента. Биоцидная порошковая композиция для покрытий состоит из твердой эпоксидной смолы на основе бисфенола А с эпоксидным эквивалентом 715-930 г/моль и/или карбоксилсодержащего полиэфира с кислотным числом 26-53 мг КОН/г, отвердителя при необходимости, регулятора розлива, бензоина, пигмента и/или наполнителя, а также

содержит биоцидную добавку - полигексаметиленгуанидин гидрохлорид совместно с дициандиамидом при следующем соотношении, мас. ч.: эпоксидиановая смола 0-83,1, карбоксилсодержащий полиэфир 0-85,4, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид 4,5-8, дициандиамид 1,5-7,4, пигменты 0-40, наполнители 0-12, регулятор розлива 0,5-2,1, отвердитель при необходимости 1,7-4,5, бензоин 0,2-0,7. Технический результат - обеспечение покрытий металлических и неметаллических поверхностей изделий и конструкций в местах, подверженных загрязнению, или массового скопления людей. 2 табл., 10 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09D 5/14 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C09D 5/14 (2019.05); C09D 5/03 (2019.05); C09D 163/00 (2019.05); C09D 167/00 (2019.05)(21)(22) Application: **2017140581, 21.11.2017**(24) Effective date for property rights:
21.11.2017Registration date:
23.09.2019

Priority:

(22) Date of filing: **21.11.2017**(43) Application published: **21.05.2019 Bull. № 15**(45) Date of publication: **23.09.2019 Bull. № 27**

Mail address:

**190013, Sankt-Peterburg, Moskovskij pr., 26,
FGBOU VO "SPbGTI(TU)", UNI**

(72) Inventor(s):

**Mashlyakovskij Leonid Nikolaevich (RU),
Egorova Nina Alekseevna (RU),
Kozmina Nataliya Sergeevna (RU),
Kotov Sergej Dmitrievich (RU),
Shkinder Vera Vyacheslavovna (RU),
Kotova Darya Dmitrievna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij
gosudarstvennyj tekhnologicheskij institut
(tekhnicheskij universitet)" (RU)****(54) BIOCIDAL POWDER COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to compositions for applying polymer powder coatings containing bactericidal and biocidal additives. Disclosed are compositions based on epoxy carboxyl-containing polyester resins, mixtures thereof and polyhexamethyleneguanidine hydrochloride as a biocidal ingredient. Biocidal powder coating composition consists of solid epoxy resin based on bisphenol A with an epoxy equivalent of 715–930 g/mol and/or a carboxyl-containing polyester with an acid number of 26–53 mg KOH/g, a hardener if necessary, a dispensing regulator, benzoin, a pigment and/or filler,

and also contains a biocidal additive - polyhexamethylene guanidine hydrochloride together with dicyandiamide in the following ratio, wt. parts: epoxy diene resin 0–83.1, carboxyl-containing polyester 0–85.4, polyhexamethyleneguanidine hydrochloride 4.5–8, dicyandiamide 1.5–7.4, pigments 0–40, fillers 0–12, dispensing regulator 0.5–2.1, hardener if necessary 1.7–4.5, benzoin 0.2–0.7.

EFFECT: technical result is providing coatings of metal and non-metal surfaces of articles and structures in places susceptible to contamination, or mass accumulation of people.

1 cl, 2 tbl, 10 ex

RU 2 700 876 C 2

RU 2 700 876 C 2

Антимикробные покрытия из порошковых композиций являются важным инструментом в предотвращении роста бактерий и микробов на промышленных и потребительских продуктах и изделиях. Антибактериальные покрытия помогают бороться с болезнями и инфекцией, а также предотвратить рост бактерий и грибковой инфекции. Для этого поверхность помещений, оборудования, холодильников, бытовых товаров и других изделий покрывают биоцидными покрытиями. Предложены композиции на основе эпоксидных, полиэфирных смол, их смесей и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в качестве биоцидного ингредиента. Изобретение позволяет создать биоцидный состав с широким спектром действия, проявляя одновременно бактерицидные и фунгицидные свойства с улучшенными биоцидными характеристиками защитной пленки.

Для получения порошковых композиций в качестве связующего широко применяют твердые эпоксидные, полиэфирные смолы или их смеси.

По патенту №2478678 (ПОРОШКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ) изобретение относится к термоотверждаемым порошковым композициям на основе эпоксидного олигомера и может использоваться для получения покрытий с повышенными барьерными свойствами. Порошковая композиция включает (мас. ч.): эпоксидная смола - 96,7- 90,3, отвердитель дициандиаמיד - 1,3-2,5, агент розлива - 0,6-0,9, алюмосиликатные наночастицы - 0,5-5, антикратерная добавка - 0,4-0,6, дегазирующий агент - 0,5-0,7. В качестве алюмосиликатных наночастиц используются: природный монтмориллонит, модифицированный четвертичной аммониевой солью следующего строения, $[(HT)_2N(CH_3)_2]^+Cl^-$, где HT - дегидрированное талловое масло, или галлуазит. Изобретение позволяет создать термоотверждаемую порошковую композицию для получения покрытий с повышенными барьерными свойствами, обладающих высоким уровнем физико-механических свойств

Для придания лакокрасочным материалам биоцидных свойств рекомендуют применять соединения различной химической природы, относящиеся к таким классам соединений как бензимидазолы и производные метилмочевины (3 класс опасности), фталимиды, карбаматы, салицилимиды, нитропропан диолы (2-3 класс опасности), ацетамиды (1-2 класс опасности) и высокотоксичные соединения, относящиеся к олово- и хлорорганическим соединениям, производным ртути и др. (А.Д. Яковлев, С.А. Яковлев Лакокрасочные покрытия функционального назначения. - СПб.: «Химиздат», 2016, 272 с).

По патенту US 8063116 (Antimicrobial powder coatings) полимерные частицы смешиваются с антимикробными активными агентами на основе металлов и их солей (меди, серебра и др.).

В патенте US 6093407 (Anti-microbial powder coatings) предлагается получать порошки для покрытий в процессе совместного сплавления антимикробных веществ с термореактивными или термопластичными полимерами на основе эпоксидных, полиэфирных, акрилатных и/или полиуретановых смол в количестве от 0,1 до 10%. В качестве антимикробных агентов предлагаются: N-(trichloromethyl)-thiophthalimide, 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol, 3,5-dimethyltetrahydro-1,3,5-2H-thiazine-2-thione.

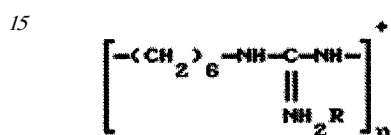
Несмотря на высокую эффективность данных добавок в отношении микроорганизмов, они характеризуются также высокой токсичностью по отношению к людям, теплокровным животным или гидробионтам.

Отечественной промышленностью освоен в твердом виде низкотоксичный (3-4 класс опасности) класс биоцидов, высокомолекулярные соли полигуанидинов (И.И. Воинцева, П.А. Гембицкий Полигуанидины - дезинфекционные средства и полифункциональные

добавки в композиционные материалы. - М.: «Издательство «ЛКМ-пресс». - 2009. - 304 с), которые оказались эффективны по отношению к широкому спектру микроорганизмов: грамположительным и грамотрицательным бактериям, как аэробной так и анаэробной микрофлоре, вирусам, дерматофитам, плесневым и дрожжеподобным грибам, а также нежелательной микрофлоре и водорослям в водной среде.

На базе полигуанидинов создан ряд лакокрасочных продуктов с биоцидными свойствами.

По патенту №2181737 (Бактерицидный состав для покрытий) изобретение относится к лакокрасочной промышленности, а именно к бактерицидным составам, используемым для защитных покрытий различных материалов в воздушной и водной средах от биообрастания. Состав состоит из органорастворимой краски или лака и бактерицидного компонента на основе производного полигексаметиленгуанидина. При этом в качестве бактерицидного компонента он содержит производные полигексаметиленгуанидина общей формулы



где n=30-60;

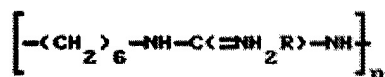
R - основание, хлорид, фторид, фосфат, стеарат, сорбат, карбоксилцеллюлоза, изофталат, ацетат, олеат, фолиат, оксалат и дегидроацетат, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

Производные полигексаметиленгуанидина - 0,35-9,0

Органорастворимая краска или лак - 91-99,65

Технический результат - создание устойчивого бактерицидного состава, обладающего широким спектром биоцидных свойств.

По патенту №2189999 (ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫЙ СОСТАВ ДЛЯ БАКТЕРИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ) предлагается для получения бактерицидного покрытия водоразбавляемый состав на основе, например, водоземulsionных красок, жидкого стекла или гашеной извести содержит бактерицидный компонент. Описывается водоразбавляемый состав для бактерицидных покрытий изделий из керамики, бетона, кирпича, штукатурки и других материалов в воздушной среде, включающий водоразбавляемую краску и бактерицидный компонент - производные полигексаметиленгуанидина. При этом водоразбавляемый состав содержит в качестве бактерицидного компонента производные полигексаметиленгуанидина общей формулы



где R - основание, хлорид, фосфат; n - 2-60, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

производные полигексаметиленгуанидина 0,5-9,

водоразбавляемая краска 91-99,5.

Технический результат - создание покрытия с устойчивыми бактерицидными свойствами, обладающего широким спектром биоцидных свойств и безопасного для человека.

По патенту №2282649 (БИОЦИДНЫЙ ЭПОКСИДНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ) изобретение относится к получению биоцидного органорастворимого состава, используемого для противокоррозионной защиты внутренних поверхностей металлических и железобетонных емкостей, подверженных электрохимической и

микробиологической коррозии, в особенности под воздействием плесневых грибов и бактерий, специфических для зерна, муки, а также нефти и нефтепродуктов. Состав включает следующее соотношение компонентов, мас. ч.: 100 органорастворимой эпоксидной эмали ТАНЭП-5341 или ТАНЭП-622, 1,5-3,0 полигексаметиленгуанидина гидрохлорида в качестве бактерицидного компонента и 1,5-3,0 гексагидро-1,3,5-три-(гидроксиэтил)-триазина в качестве фунгицида.

По патенту №2371460 (БИОЦИДНЫЙ ЭПОКСИДНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С НЕФТЕПРОДУКТАМИ) для противокоррозионной защиты внутренней поверхности трубопроводов и стальных резервуаров, предназначенных для длительного хранения нефтепродуктов и подверженных микробиологической коррозии, в особенности, под воздействием сульфатвосстанавливающих бактерий, предлагается состав из следующих компонентов при их соотношении, мас. ч.:

15	эпоксидная эмаль ТАНЭП-622	100
	полигексаметиленгуанидин гидрохлорида	0,2-0,3
	алкилдиметилбензиламмоний хлорида	0,2-0,3.

Эпоксидная композиция для покрытий (Патент №2180907) рекомендуется в качестве средств защиты любых поверхностей от химической, атмосферной и биокоррозионной порчи. Композиция содержит эпоксидную смолу, полиэтиленполиамин, модификатор, пластификатор, смесь пигмента с тальком, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид и органический растворитель. В качестве модификатора композиция содержит бензиловый спирт, сополимер винилхлорида с винилацетатом А-15 или кремнийорганический пенорегулятор КЭП-1.

По патенту №2131897, который выбран в качестве прототипа, предлагается краска, включающая пленкообразующее в виде органорастворимого лакокрасочного материала и биоцидную добавку, отличающаяся тем, что в качестве биоцидной добавки она содержит неорганическую или органическую соль полигексаметиленгуанидина, или основание полигексаметиленгуанидина, или смесь соли или основания полигексаметиленгуанидина с диметилалкилбензиламмоний хлоридом при их соотношении 1-10:1 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

	Пленкообразующее в виде лакокрасочного материала	- 93-97
	Указанная биоцидная добавка	- 3-7

В качестве пленкообразующего для масляных красок используют льняное масло или олифу по ГОСТ 7931-76.

Также в качестве пленкообразующего для масляных и алкидностирольных красок используют смолы масляно-стирольные, алкидно-стирольные (сополимеры) (ГОСТ 982573).

Для вододисперсионных красок используют в качестве пленкообразующего водные дисперсии полимеров.

Для силикатных красок используют в качестве пленкообразующего жидкое стекло.

Краску готовят следующим образом: компоненты краски, составляющие красочную основу и биоцидную добавку, перемешивают, подготовленную смесь диспергируют на лакокрасочном оборудовании.

Видно, что, как в аналогах, так и прототипе используются жидкие лакокрасочные связующие для получения покрытий, требующие специальных длительных условий для сушки покрытия перед использованием изделия.

Для устранения этого недостатка нами впервые предлагается использовать

предварительно сплавленную и измельченную в порошок смесь твердой полимерной смолы (на примере эпоксидной, полиэфирной или их смеси) с полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом.

Однако сложность применения малотоксичного полигексаметиленгуанидин хлорида состоит в том, что он существенно замедляет в 2-3 раза отверждение эпоксидных и эпоксидно-полиэфирных композиций, что неприемлемо для их использования в промышленных условиях.

Техническая задача решается тем, что предлагаемая полимерная термореактивная порошковая композиция, включает твердую эпоксидную смолу на основе бисфенола А с эпоксидным эквивалентом 715-930 г/моль, и/или карбоксилсодержащий полиэфир с кислотным числом 26-53 мг КОН/г, агент розлива, отвердитель при необходимости, пигмент и/или наполнитель, отличающаяся тем, что содержит биоцидную добавку - полигексаметиленгуанидин гидрохлорид совместно с дициандиамидом при следующем соотношении, масс. ч.:

15	Эпоксидиановая смола	0-83,1
	Карбоксилсодержащий полиэфир	0-85,4
	Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид	4,5-8
	Дициандиамид	1,5-7,4
	Пигменты	0-40
20	Наполнители	0-12
	Регулятор розлива	0,5-2,1
	Отвердитель при необходимости	1,7-4,5
	Бензоин	0,2-0,7

Для получения биоцидного покрытия порошковая композиция изготавливается по традиционной для термореактивных порошковых красок технологии. В шаровой мельнице или в специальном смесителе смешивают все компоненты, полученную смесь сплавляют в двухшнековом смесителе при температуре 100-130°C и после охлаждения измельчают до размера частиц менее 100 мкм (после просеивания на вибросите).

В качестве пигментов используют известные компоненты для придания материалам непрозрачности, цвета, и других свойств, например, диоксид титана, цветные пигменты.

Наполнители (минеральные) используют для улучшения свойств наполненных полимеров, например, сульфат бария, карбонат кальция.

В качестве регулятора розлива применяют акриловый сополимер, например, марки Resiflow PV 88.

В качестве отвердителей эпоксидных смол используют порошкообразные отвердители на основе амидных производных, например, Araldit НТ 2844, Casamid 783.

Отвердителем для карбоксилсодержащих полиэфирных смол является гидроксиалкиламидный сшиватель, например, марки Primid®XL-552.

Указанные порошковые композиции наносят электростатическим распылением при напряжении 50 кВ на очищенные стальные пластины (сталь марки Ст08пс ГОСТ 16523-97) и отверждают покрытия при температуре 180-185°C в течение 20-25 мин. Примеры составов приведены в Таблице 1

Таблица – 1. Состав порошковых красок

Пример	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Эпоксидиановая смола	50,7	83,1	-	-	19,9	26,6	55,7	-	23,6	29,5
Полиэфирная смола	-	-	50,7	85,4	29,9	61,9	-	56,0	35,5	68,8

Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид	4,5	8,0	8,0	6,0	8,3	5,0	-	-	-	-
Пигменты	23	-	36,2	-	25,3	-	24,4	40	30	-
Наполнители	12,1	-	-	-	8,4	-	14,2	-	10	-
Регулятор розлива	2,1	1,3	0,7	1,0	0,5	0,9	2,9	0,8	0,6	1,0
Отвердитель	2,6	1,7	2,7	4,5	-	-	2,8	3,0	-	-
Дициандиамид	4,5	5,5	1,5	2,5	7,4	5,0	-	-	-	-
Бензоин	0,5	0,4	0,2	0,6	0,3	0,6	-	0,2	0,3	0,7

Физико-механические свойства оценивали по прочности покрытий на удар на приборе УА1 по ГОСТ 7465-73. Адгезионную прочность покрытий оценивали методом решетчатых надразов в соответствии с ГОСТ 15140-78. Эластичность покрытий оценивали с помощью прибора «пресс Эриксона» по ГОСТ 29309-92. Примеры конкретного выполнения заявляемой композиции приведены в таблице 1. Покрытия на основе заявляемой композиции (примеры 1-6) обладают хорошими физико-механическими свойствами (эластичность по Эриксену 7-7,5 мм, прочность при ударе 50 см, адгезия 1 балл), сопоставимыми со свойствами в примерах 7-10 без биоцидной добавки.

Полученные таким способом покрытия обладают биоцидными свойствами, что подтверждено микробиологическими исследованиями.

Бактерицидную активность покрытий определяли с использованием в качестве тест-культур грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* и грамположительных бактерий *Staphylococcus Aureus*. Бактерии выращивали 24 часа на скошенном питательном агаре (СПА) с добавлением 1% глюкозы. Суточные культуры использовали для приготовления суспензии бактерий в стерильной воде. Контролем служили суспензии кишечной и сенной палочек в колбе. Колбы с образцами покрытий и суспензиями бактерий помещали на роторную качалку с частотой вращения 220 об/мин и выдерживали в течение 1 и 4 суток.

Через 1 и 4 суток определяли концентрацию живых бактерий в суспензиях методом Коха на среде СПА. Метод Коха основан на механическом распределении суспензий бактерий по поверхности агаризованной среды в чашках Петри с последующим подсчетом выросших колоний бактерий (Руководство к практическим занятиям по микробиологии, под ред. Н.С. Егорова. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Изд-во МГУ, 1995. - 224 с. С. 122). После выращивания в течение 3 суток на чашках Петри подсчитывали количество выросших колоний. Данные о концентрации жизнеспособных клеток *E. coli* и *S. Aureus* в суспензиях сравнивали с количеством жизнеспособных клеток в контрольных образцах.

Испытания противогрибкового действия покрытий проводили на пленочных образцах по методам ГОСТ 9.050-75 по методу 2. Испытания проводили при температуре $29 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности более 90% в течение 28 суток.

Таблица – 2. Микробиологические испытания.

Исходное содержание тест-микроорганизмов в суспензиях: E.Coli $(7,8 \pm 0,3) \cdot 10^6$ КОЕ/мл; S.Aureus $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^7$ КОЕ/мл. Контроль – суспензии бактерий E.Coli и S.Aureus.

Покр ытия, полу ченны е по пример ам №	Количество погибших клеток бактерий, %						Грибост ойкость , балл (по ГОСТ 9.050 метод 2)
	E. Coli		Контроль	S. Aureus		Контроль	
	через 1 сутки	через 4 суток		через 1 сутки	через 4 суток		
1.	99,2	99,6	0	99,8	100	0	2
2.	99,8	99,9	0	99,7	99,9	0	1-2

3.	99,7	99,8	0	99,8	99,9	0	2
4.	99,1	99,3	0	99,3	99,8	0	2
5.	99,8	100	0	99,6	99,9	0	1-2
6.	99,7	99,8	0	99,5	99,8	0	1-2
7.	0	0	0	0	0	0	4
8.	0	0	0	0	0	0	4
9.	0	0	0	0	0	0	4
10.	0	0	0	0	0	0	4

Предлагаемые порошковые биоцидные покрытия наиболее предпочтительны для применения их в промышленной окраске в местах массового скопления и длительного пребывания людей, а именно в учреждениях культурно-бытового и медицинского назначения, в пищевой и торговой отраслях, на транспорте, в быту, а также в ветеринарии и животноводческих предприятиях, благодаря их высокой экологической, экономической, энергетической эффективности и технологичности.

(57) Формула изобретения

Биоцидная порошковая композиция для покрытий, состоящая из твердой эпоксидной смолы на основе бисфенола А с эпоксидным эквивалентом 715-930 г/моль и/или карбоксилсодержащего полиэфира с кислотным числом 26-53 мг КОН/г, отвердителя при необходимости, регулятора розлива, бензоина, пигмента и/или наполнителя, отличающаяся тем, что содержит биоцидную добавку - полигексаметиленгуанидин гидрохлорид совместно с дициандиамидом при следующем соотношении, мас. ч.:

	Эпоксидиановая смола	0-83,1
	Карбоксилсодержащий полиэфир	0-85,4
	Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид	4,5-8
	Дициандиаמיד	1,5-7,4
5	Пигменты	0-40
	Наполнители	0-12
	Регулятор розлива	0,5-2,1
	Отвердитель при необходимости	1,7-4,5
	Бензоин	0,2-0,7

10

15

20

25

30

35

40

45