



(51) МПК
A61L 2/16 (2006.01)
A61L 101/46 (2006.01)
C08F 222/08 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013132142/15, 11.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 11.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.07.2013

(45) Опубликовано: 10.12.2014 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2445980 C1, 27.03.2012. RU 2146136
 C1, 10.03.2000. US 20060014014 A1, 19.01.2006.
 WO 2007024973 A1, 01.03.2007

Адрес для переписки:

119571, Москва, пр-кт Вернадского, 86, МИТХТ,
 управление инновационной деятельности и
 интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Дьякова Маргарита Габисовна (RU),
 Дешева Елена Андреевна (RU),
 Шевлякова Нина Владимировна (RU),
 Поликарпов Николай Александрович (RU),
 Новикова Наталия Дмитриевна (RU),
 Тверской Владимир Аркадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования
 "Московский государственный университет
 тонких химических технологий имени М.В.
 Ломоносова" (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)
 (RU)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА, ОБЛАДАЮЩЕГО
 АНТИСЕПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ, И АНТИСЕПТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологиям
 производства полимерных покрытий и
 заключается в способе изготовления
 антисептического покрытия для изделий из сплава
 алюминия. Способ включает формирование на
 поверхности покрытия из комплекса диметилал
 килбензиламмонийхлорида, содержащего
 алкильную группу от C₁₀ до C₁₄ или смесь
 алкильных групп от C₈ до C₁₆ с сополимером
 стирола с малеиновым ангидридом, который
 предварительно подвергают химической

модификации для раскрытия ангидридных циклов
 с образованием карбоксильных групп, от 50 до
 60% которых нейтрализуют с образованием
 карбоксилатных групп, или смеси этого
 комплекса с поливинилбутиралем при их
 соотношении, мас. %: антисептический
 полимерный комплекс - 25-40, поливинилбутираль
 - 60-75. Техническим результатом является полная
 пролонгированная защита изделий из сплавов
 алюминия от обрастания микроорганизмами,
 исключая коррозионные изменения
 поверхности этих сплавов. 28 пр., 3 табл.

RU 2 535 087 C1

RU 2 535 087 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

A61L 2/16 (2006.01)*A61L 101/46* (2006.01)*C08F 222/08* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013132142/15, 11.07.2013

(24) Effective date for property rights:
11.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: 11.07.2013

(45) Date of publication: 10.12.2014 Bull. № 34

Mail address:

119571, Moskva, pr-kt Vernadskogo, 86, MITKhT,
upravlenie innovatsionnoj dejatel'nosti i
intellektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

D'jakova Margarita Gabisovna (RU),
Deshevaja Elena Andreevna (RU),
Shevljakova Nina Vladimirovna (RU),
Polikarpov Nikolaj Aleksandrovich (RU),
Novikova Natalija Dmitrievna (RU),
Tverskoj Vladimir Arkad'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Moskovskij
gosudarstvennyj universitet tonkikh
khimicheskikh tekhnologij imeni M.V.
Lomonosova" (MITKhT im. M.V. Lomonosova)
(RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING POLYMER COMPLEX HAVING ANTISEPTIC PROPERTIES AND ANTISEPTIC COATING BASED THEREON**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes forming, on a surface, a coating from a dimethylalkylbenzylammonium chloride complex containing a C₁₀-C₁₄ alkyl group or a mixture of C₈-C₁₆ alkyl groups with a copolymer of styrene and maleic anhydride, which is subjected to preliminary chemical modification to open anhydride rings to form carboxyl groups, 50-60% of which are neutralised to form

carboxylate groups, or a mixture of said complex with polyvinyl butyral, in the following ratio, wt %: antiseptic polymer complex 25-40, polyvinyl butyral 60-75.

EFFECT: full prolonged protection of articles made of aluminium alloy from fouling by microorganisms, which prevents corrosive change of the surface of said alloys.

28 ex, 3 tbl

Настоящее изобретение относится к технологии производства полимерного покрытия, позволяющего защитить сплавы алюминия от развития микроорганизмов на их поверхности.

Наиболее эффективно изобретение может быть использовано в объектах, к которым 5 предъявляются требования по уровню микробной нагрузки.

Актуальность разработанного способа определяется необходимостью использования изделий из сплавов алюминия в присутствии людей на объектах, территориях и т.д., где регламентируется микробная нагрузка, а также в герметизированных помещениях, в 10 которых не допускается развитие микроорганизмов на поверхности материалов из сплавов алюминия даже в условиях повышенной влажности.

Известны полиэлектролитные комплексы катамина АБ с полимерами, содержащими кислотные группы, в которых катамин АБ связан с цепью макромолекулы ионной связью. В частности, комплекс катамина АБ с сополимером N-винилпирролидона с кротоновой кислотой [авторское свидетельство СССР №1607359 А1, кл. 6 C08F 226/10, 15 1995 г.]. Этот полимерный комплекс, содержащий четвертичные аммониевые группы с длинноцепным алкильным заместителем в качестве противоиона, обладает сильным антисептическим действием. Аналогичным действием обладает комплекс катамина АБ с карбоксиметилцеллюлозой, предложенный [патент РФ №2146136 С1, кл. 7 А61К 31/14, 2000 г.] в качестве антисептического средства. Однако оба вышеуказанных комплекса 20 являются водорастворимыми и не могут быть использованы в качестве пленочного антисептического защитного покрытия.

Известен способ [патент WO 2007/024973 А1, с1. А01N 25/32], где в качестве антимикуробного покрытия используются полиметакрилаты, полиуретаны, производные поливинилбензилхлорида и другие полимеры, содержащие ковалентно связанную с 25 цепью макромолекулы четвертичную аммониевую группу с длинноцепным заместителем. Эти полимеры не растворимы в воде, но растворяются в спиртах, из растворов в которых может быть сформировано покрытие. Однако в монографии [Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикуробные полимеры, СПб, Гиппократ, 1993, 264 с.] и обзоре [Панарин Е.Ф., Копейкин В.В. Высокомолекулярные соединения. Серия С, 2002, т.44, №12, с.2340-2351] 30 на многочисленных примерах показано, что антимикуробные свойства полимеров, содержащих ковалентно связанные четвертичные аммониевые группы, ниже антимикуробных свойств аналогичных модельных низкомолекулярных четвертичных аммониевых соединений и полиэлектролитных комплексов ионогенных поверхностно-активных веществ, в которых четвертичные аммониевые группы с длинноцепным 35 алкильным заместителем связаны с основной цепью полимера ионной связью.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является способ [патент РФ №2445980 С1, Кл. А61L 101/46, 2010 г.] изготовления полимерного комплекса, обладающего антисептическими свойствами, и антисептического покрытия на его основе, где в качестве антимикуробного 40 покрытия используется смесь поливинилбутираля и комплекса диметилалкилбензиламмонийхлорида с сополимером стирола с малеиновым ангидридом, предварительно подвергнутого химической модификации при взаимодействии со щелочами для раскрытия ангидридных циклов с образованием карбоксилатных групп. Покрытия из смеси этого комплекса полностью пролонгированно подавляют рост 45 микрофлоры. Однако существенным недостатком этого покрытия является его взаимодействие с поверхностью сплава алюминия, приводящее к коррозии последнего и появлению на поверхности каверн.

Техническим результатом настоящего изобретения является полная

продолжительная защита изделий из сплавов алюминия от обрастания микроорганизмами, исключая коррозионные изменения поверхности этих сплавов.

Данный технический результат достигается предлагаемым способом антисептической обработки сплавов алюминия, заключающимся в формировании на их поверхностях покрытий из комплексов диметилалкилбензиламмонийхлорида, содержащих алкильную группу от C₁₀ до C₁₄ или их смесей от C₈ до C₁₆, с сополимерами стирола с малеиновым ангидридом, предварительно подвергнутыми химической модификации с раскрытием ангидридных циклов при обработке растворами щелочей, количество щелочи в которых изменяется от 50 до 60% по отношению к количеству, необходимому для нейтрализации всех образующихся карбоксильных групп, и смесей этих комплексов с поливинилбутиралем состава, мас. %: комплекс - 25-40; поливинилбутираль - 60-75.

Покрытия формировали на образцах пластин из сплава алюминия, поверхности которых предварительно протирали фланелевой салфеткой или ватно-марлевым тампоном, смоченными в этиловом или изопропиловом спирте. Растворы для формирования покрытия наносили кисточкой и равномерно распределяли по поверхности образца. Операцию повторяли трижды. После каждого нанесения покрытие высушивали на воздухе. В случае формирования покрытий из смесей поливинилбутирала с комплексами растворы для формирования покрытий готовили смешиванием в заданном соотношении раствора комплекса с раствором поливинилбутирала с последующим перемешиванием полученных растворов магнитной мешалкой до получения однородной массы.

Химическую модификацию сополимера стирола с малеиновым ангидридом с целью раскрытия ангидридных циклов в звеньях малеинового ангидрида с образованием карбоксилатных и карбоксильных групп проводили водными растворами щелочей. Для этого в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали расчетные количества сополимера и водного раствора гидроокиси щелочного металла. Процесс вели в кипящей водяной бане, в результате чего весь сополимер переходил в раствор. Для получения комплекса с диметилалкилбензиламмонийгалогенидом этот раствор химически модифицированного сополимера при интенсивном перемешивании смешивали с водным раствором диметилалкилбензиламмонийгалогенида. Последний брали в реакцию из расчета 1 моль на 1 г-экв. карбоксилатных групп в химически модифицированном сополимере. Комплекс выделялся из раствора в виде белого осадка, который промывали водой и сушили в вакууме при температуре 40°C.

Покрытия формировали из растворов полимерных комплексов или их смесей с поливинилбутиралем в соответствующем растворителе. Растворы наносили кисточкой в несколько слоев, высушивая после нанесения каждого слоя.

При проверке антимикробной активности покрытий определяли их фунгицидные и бактерицидные свойства по длительности и степени защиты сплава алюминия в условиях периодически создаваемой высокой микробной нагрузки. Оценку антимикробной активности образцов проводили путем определения грибостойкости в баллах по ГОСТ 9.050-75 метод А и по отношению к бактериально-грибной ассоциации, которую готовили в среде Чапека-Докса, разведенной дистиллированной водой в соотношении 1:5. Ассоциация культур состояла из *Staphylococcus epidermidis*, *Bacillus polymyxa*, *Bacillus pumilus*, *Penicillium expansum*, *Aspergillus niger* и *Cladosporium cladosporioides*, которой ежемесячно инокулировали 5 образцов материалов на каждый опыт для получения достоверных данных. Содержание каждого вида микроорганизмов в смеси составляло $(1-2) \times 10^5$ колониеобразующих единиц (КОЕ) на 1 см² площади. Зараженные образцы

помещали в термостат и инкубировали при 28°C и относительной влажности воздуха $\geq 90\%$ в течение 3 месяцев с отбором проб через 90 суток для определения численности жизнеспособных единиц микроорганизмов на исследуемых материалах. Для этого образцы отбалтывали в физиологическом растворе и смывы высевали на поверхности питательных сред: среды Чапека-Докса для определения КОЕ грибов, среды ТСА (трипто-соевый агар) - для определения КОЕ бактерий.

Качество поверхности со сформированным покрытием и ее коррозионные изменения оценивали с помощью стереомикроскопа "Stemi 2000".

Следующие примеры иллюстрируют предлагаемый способ изготовления полимерного комплекса и антисептического покрытия на сплавах алюминия.

Пример 1. Для получения сополимера стирола с малеиновым ангидридом сополимеризацию проводили в кипящем бензоле в 3-горлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Загрузка: бензол - 509 мл, малеиновый ангидрид - 49 г (0,5 моль), стирол - 52 г (0,5 моль), инициатор 2,2'-азобис(изобутиронитрил) - 0,5 г. Бензол предварительно осушали выдерживанием над прокаленной окисью алюминия, стирол очищали от ингибитора с помощью едкого кали и осушали хлористым кальцием. В процессе сополимеризации сополимер выделялся в виде белого твердого осадка. По окончании процесса (20 мин) сополимер отделяли от раствора на воронке Бюхнера, трижды промывали свежими порциями гексана и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80°C. Средневязкостная молекулярная масса сополимера - $3,2 \times 10^5$. По данным титрования и элементному анализу сополимер содержит 53 моль-звено % звеньев малеинового ангидрида.

Для получения модифицированного сополимера, в котором 60% групп малеинового ангидрида превращено в карбоксилатные группы, модификацию проводили водным раствором гидроокиси натрия. Для этого в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 2,08 г (10,9 ммоль-звено малеинового ангидрида) сополимера и 0,525 г (13,1 ммоль) гидроокиси натрия, растворенной в 50 мл воды. Процесс вели в кипящей водяной бане в течение 5 часов. По окончании процесса весь сополимер переходил в раствор, рН этого раствора модифицированного сополимера равно 8. Из раствора сополимер осадили 1,4-диоксаном, отделили на фильтре от раствора и высушили в вакууме при комнатной температуре. Из этого модифицированного сополимера был получен комплекс с катамином АБ (диметилалкил(C₁₂₋₁₄)бензиламмонийхлоридом). Для этого к 20,0 мл 4,18% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 10,58 мл 14,85% водного раствора катамина АБ. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль катамина АБ. Выделившийся белый осадок комплекса промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрытия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 4,84 г/дл).

Для оценки антимикробной активности полученного покрытия образцы сплава алюминия 3-кратно заражали бактериально-грибной ассоциацией. В табл.1 приведено содержание КОЕ бактерий и грибов этих образцов и образцов прототипа. В качестве контроля использовали образцы сплава алюминия без покрытия.

Таблица 1

Содержание бактерий и грибов (КОЕ) по примеру 1, на образце-прототипе и контрольном образце без покрытия и характеристика этих поверхностей

Пример №	3-кратное заражение		Характеристика поверхности по окончании испытаний
	бактерии	грибы	
1	0*	0*	гладкая
прототип	0*	0*	имеются каверны
контроль	$5,0 \times 10^7$	$3,2 \times 10^5$	гладкая

Примечание: 0* - содержание КОЕ - менее 50 на образце при 3-кратной повторности образцов

Как видно из данных этой таблицы, численность микроорганизмов при 3-кратном заражении на образцах по примеру 1 и образце-прототипе достоверно ниже, чем на контрольных образцах. Грибостойкость образцов по ГОСТ 9.050-75 соответствует: по примеру 1 и прототипу равна 0 баллов, а контрольного образца равна 4 баллам. Поверхности образцов по примеру 1 и контрольного образца без покрытия гладкие, на поверхности образца-прототипа имеются питтинги.

Пример 2. Покрытия на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из смеси растворов в изопропиловом спирте комплекса, синтезированного как описано в примере 1, и поливинилбутираля марки «Mowital B60T», содержащего 69-72 мас.% ацетальных звеньев, 2 мас.% ацетатных звеньев и 24-27 мас.% остаточных звеньев винилового спирта. Эту смесь растворов готовили смешиванием 2 объемов раствора комплекса (концентрация - 4,84 г/дл) и 3 объемов раствора поливинилбутираля марки «Mowital B60T» (концентрация - 5,09 г/дл). Содержание комплекса в покрытии 39%.

На таким образом сформированных покрытиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Пример 3. Сополимер стирола с малеиновым ангидридом получен как описано в примере 1. Для получения модифицированного сополимера, в котором 50% групп малеинового ангидрида превращено в карбоксилатные группы, в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 2,62 г (13,77 ммоль-звено малеинового ангидрида) сополимера и 0,551 г (13,77 ммоль) гидроокиси натрия, растворенной в 50 мл воды. Процесс вели в кипящей водяной бане в течение 12 часов. По окончании процесса весь сополимер переходил в раствор, рН этого раствора модифицированного сополимера равно 6. Из раствора сополимер осадили 1,4-диоксаном, отделили на фильтре от раствора и высушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Из этого омыленного сополимера был получен комплекс с катамином АБ. Для этого к 20,0 мл 4,72% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 10,15 мл 14,81% водного раствора катамина АБ. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль катамина АБ. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрытия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 4,3 г/дл).

На таким образом сформированных покрытиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Пример 4. Синтез сополимера стирола с малеиновым ангидридом и его модификацию гидроокисью натрия проводили как описано в примере 1. Из этого омыленного сополимера был получен комплекс с диметилалкил(C₈₋₁₆)бензиламмонийхлоридом. Для этого к 12,0 мл 4,18% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 5,8 мл 15,0% водного раствора диметилалкил(C₈₋

16)бензиламмонийхлорида. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль диметилалкил(C₈₋₁₆)бензиламмонийхлорида. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

5 Покрытия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 5,1 г/дл).

На таким образом сформированных покрытиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

10 Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

15 Пример 5. Покрытия на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из смеси растворов в изопропиловом спирте комплекса, синтезированного как описано в примере 4, и поливинилбутираля марки «Mowital B60T». Эту смесь растворов готовили смешиванием 2 объемов раствора комплекса (концентрация - 5,1 г/дл) и 3 объемов раствора поливинилбутираля (концентрацией 5,09 г/дл.) Содержание комплекса в покрытии 40%.

На таким образом сформированных покрытиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

20 Пример 6. Синтез сополимера стирола с малеиновым ангидридом и его модификацию гидроокисью натрия проводили как описано в примере 1. Из этого омыленного сополимера был получен комплекс с диметилгексадецилбензиламмонийхлоридом. Для этого к 13,0 мл 4,18% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании магнитной мешалкой добавили 1,15 г

25 диметилгексадецилбензиламмонийхлорида, растворенного в 20 мл горячей (50-60°C) дистиллированной воды. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль диметилгексадецилбензиламмонийхлорида. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

30 Покрытия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 5,0 г/дл).

На сформированных таким образом покрытиях наблюдался рост грибов. По ГОСТ 9.050-75 через 2 месяца он соответствовал 2-3 баллам. При 2-кратном заражении этого покрытия КОЕ грибов соответствовало $1,6 \times 10^5$, а КОЕ бактерий - $3,2 \times 10^3$.

35 Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

40 Пример 7. Покрытия на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из смеси растворов в изопропиловом спирте комплекса, синтезированного как описано в примере 6, и поливинилбутираля марки «Mowital B60T». Эту смесь растворов готовили смешиванием 2 объемов раствора комплекса (концентрация - 5,0 г/дл) и 3 объемов раствора поливинилбутираля (концентрация - 5,09 г/дл). Содержание комплекса в покрытии 40%.

На сформированных таким образом покрытиях наблюдался рост грибов. По ГОСТ 9.050-75 через 1 месяц он соответствовал 1-2 баллам. При 1-кратном заражении этого покрытия КОЕ грибов соответствовало $5,4 \times 10^2$, а КОЕ бактерий - $2,6 \times 10^3$.

45 Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Пример 8. Синтез сополимера стирола с малеиновым ангидридом и его модификацию гидроокисью натрия проводили как описано в примере 1. Из этого омыленного сополимера был получен комплекс с диметилдоктилбензиламмонийхлоридом. Для этого

к 15,0 мл 4,1% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 12,71 мл 7,75% водного раствора диметилноктилбензиламмонийхлорида. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль диметилноктилбензиламмонийхлорида. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрyтия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия формировали из раствора в метиловом спирте (концентрация - 5,0 г/дл).

На сформированных таким образом покрyтиях наблюдался рост грибов. По ГОСТ 9.050-75 через 1 месяца он соответствовал 2-3 баллам. При 1-кратном заражении этого покрyтия КОЕ грибов соответствовало $2,4 \times 10^5$, а КОЕ бактерий - $4,8 \times 10^4$.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Пример 9. Покрyтия на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из смеси растворов в метиловом спирте комплекса, синтезированного как описано в примере 8, и поливинилбутирала марки «Mowital B60T». Эту смесь растворов готовили смешиванием 2 объемов раствора комплекса (концентрация - 5,0 г/дл) и 3 объемов раствора поливинилбутирала (концентрация 5,09 г/дл). Содержание комплекса в покрyтии 40%.

На сформированных таким образом покрyтиях наблюдался рост грибов. По ГОСТ 9.050-75 через 1 месяц рост грибов отсутствовал, за 2 месяца он соответствовал 3 баллам. При 2-кратном заражении этого покрyтия КОЕ грибов соответствовало $1,0 \times 10^6$, а КОЕ бактерий - $3,2 \times 10^4$.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Пример 10. Соплимер стирола с малеиновым ангидридом получен как описано в примере 1. Для получения модифицированного сополимера, в котором 80% групп малеинового ангидрида превращено в карбоксилатные группы в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 2,15 г (11,3 ммоль-звено малеинового ангидрида) сополимера и 0,72 г (18,10 ммоль) гидроокиси натрия, растворенной в 50 мл воды. Процесс вели в кипящей водяной бане в течение 4 часов. По окончании процесса весь сополимер переходил в раствор, из которого его осадил 1,4-диоксаном, отделили на фильтре от раствора и высушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, рН водного раствора этого модифицированного сополимера равно 11. Из этого омыленного сополимера был получен комплекс с катамином АБ. Для этого к 20,0 мл 4,86% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 15,81 мл 14,85% водного раствора катамина АБ. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль катамина АБ. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрyтия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 5,28 г/дл).

На таким образом сформированных покрyтиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

После окончания испытаний на поверхности образцов наблюдался питтинг.

Пример 11. Покрyтия на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из смеси растворов в изопропиловом спирте комплекса, синтезированного как описано в примере 10, и поливинилбутирала марки «Mowital B60T». Эту смесь растворов готовили

смешиванием 1 объема раствора комплекса (концентрация - 5,28 г/дл) и 3 объемов раствора поливинилбутирала (концентрация - 5,09 г/дл). Содержание комплекса в покрытии 26%.

На таким образом сформированных покрытиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

После окончания испытаний на поверхности образцов наблюдался питтинг.

Пример 12. Сополимер стирола с малеиновым ангидридом получен как описано в примере 1. Для получения модифицированного сополимера, в котором 40% групп малеинового ангидрида превращено в карбоксилатные группы, в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 2,07 г (10,9 ммоль-звено малеинового ангидрида) сополимера и 0,35 г (8,72 ммоль) гидроокиси натрия, растворенной в 50 мл воды. Процесс вели в кипящей водяной бане в течение 24 часов. По окончании процесса весь сополимер переходил в раствор, из которого его осадили 1,4-диоксаном, отделили на фильтре от раствора и высушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, рН водного раствора этого модифицированного сополимера равно 6. Из этого омыленного сополимера был получен комплекс с катамином АБ. Для этого к 20,0 мл 3,25% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 29,18 мл 2,9% водного раствора катамина АБ. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль катамина АБ. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрытия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в N,N-диметилформамиде (концентрация - 5,0 г/дл). Раствор наносили кисточкой в 4 слоя с интервалом 24 часа. После нанесения каждого слоя сушили при температуре 70-80°C.

На таким образом сформированных покрытиях имеется рост грибов. По ГОСТ 9.050-75 через 1 месяц рост грибов соответствовал 5 баллам. При 1-кратном заражении этого покрытия КОЕ грибов соответствовало $6,0 \times 10^7$, а КОЕ бактерий - $2,82 \times 10^4$.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Пример 13. Сополимеризацию стирола с малеиновым ангидридом проводили в осушенном метилэтилкетоне при температуре кипения в 3-горлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником с капельной воронкой и термометром. Загрузка: метилэтилкетон - 40 мл, малеиновый ангидрид - 9,8 г (0,1 моль), стирол - 10,4 г (11,4 мл, 0,1 моль), инициатор 2,2'-азобис(изобутиронитрил) - 0,6 г. Для этого раствор малеинового ангидрида в метилэтилкетоне загрузили в 3-горлую колбу и довели до кипения. К этому раствору по каплям в течение 40 мин при интенсивном перемешивании добавили раствор инициатора в стироле. После чего процесс еще продолжали 110 мин. По окончании процесса сополимер из раствора осадил в виде белого порошка петролейным эфиром и отделили от раствора на воронке Бюхнера, трижды промыли свежими порциями петролейного эфира и высушили в вакуум-сушильном шкафу. По данным элементного анализа сополимер содержит 61 моль-звено % звеньев малеинового ангидрида и 39 моль-звено % звеньев стирола.

Средневязкостная молекулярная масса этого сополимера - $2,4 \times 10^4$. Для получения модифицированного сополимера, в котором 60% групп малеинового ангидрида превращено в карбоксилатные группы модификацию проводили водным раствором гидроокиси натрия в тех же условиях, что и в примере 1. Для этого в колбу загружали 4,47 г (27,15 ммоль-звено малеинового ангидрида) и 1,305 г (32,58 ммоль) гидроокиси

натрия, растворенной в 90 мл воды. Комплекс этого модифицированного сополимера с катамином АБ также синтезировали, как описано в примере 1. Для этого к 10,0 мл 5,07% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 12,5 мл 7,61% водного раствора катамина АБ. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль катамина АБ. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрyтия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 5,1 г/дл).

На таком образом сформированных покрyтиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Примеры 14-17. Соплимер стирола с малеиновым ангидридом, его модифицированное гидроокисью натрия производное и комплекс с катамином АБ получены как описано в примере 1.

Покрyтия на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из смеси растворов в изопропиловом спирте этого комплекса и поливинилбутирала марки «Mowital B60T» при различных соотношениях компонентов в смеси (табл.2).

Пример №	Состав композиции, мас.%		Рост грибов, баллы	КОЕ	
	комплекс по примеру 1	поливинилбутираль		грибы	бактерии
2	39	61	0	0	0
14	25	75	0	0	0
15	10	90	1	4×10 ³	7×10 ⁴
16	30	70	0	0	0
17	50	50	-	-	-

Из данных этой таблицы видно, что покрyтие по примеру 15 не обеспечивает полного подавления роста микроорганизмов, хотя и не вызывает коррозионного повреждения поверхности. Растворы смеси комплекса и поливинилбутирала, содержащие более 40 мас.% комплекса (пример 17) расслаиваются, в связи с чем из них не удается сформировать однородное покрyтие. Поверхности образцов по примерам 2, 14-16 по окончании испытаний гладкие.

Примеры 18-21. Покрyтия на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из смеси растворов в изопропиловом спирте, как описано в примере 2, комплекса, синтезированного, как описано в примере 1, и поливинилбутиралей, различающихся содержанием ацетальных и винилспиртовых звеньев (табл.3). Содержание комплекса в покрyтиях - 30 мас.%.

Пример №	Марка поливинилбутирала	Концентрация звеньев, моль-звено %		
		ацетальные	ацетатные	винилспиртовые
18	«Mowital B60T»	69-72	2	24-27
19	«Mowital B60НН»	81-84	2	12-16
20	«Mowital B30Н»	75-78	3	18-21
21	«Mowital B30T»	68-72	3	24-27

На таким образом сформированных покрyтиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхности образцов по окончании испытаний гладкие.

Пример 22. Синтез сополимера стирола с малеиновым ангидридом и его модификацию гидроокисью натрия проводили как описано в примере 1. Из этого модифицированного сополимера был получен комплекс с диметилдецилбензиламмонийхлоридом. Для этого к 15,0 мл 4,1% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 21,37 мл 5,0% водного раствора диметилдецилбензиламмонийхлорида. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль диметилдецилбензиламмонийхлорида. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрyтия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 4,9 г/дл).

На таком образом сформированных покрyтиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Пример 23. Синтез сополимера стирола с малеиновым ангидридом и его модификацию гидроокисью натрия проводили как описано в примере 1. Из этого модифицированного сополимера был получен комплекс с диметилтетрадецилбензиламмонийхлоридом. Для этого к 15,0 мл 4,1% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 25,26 мл 5,0% водного раствора диметилтетрадецилбензиламмонийхлорида. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата натрия на 1 моль диметилтетрадецилбензиламмонийхлорида. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрyтия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 5,1 г/дл).

На таким образом сформированных покрyтиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Пример 24. Синтез сополимера стирола с малеиновым ангидридом проводили как описано в примере 1. Для получения модифицированного сополимера, в котором 60% групп малеинового ангидрида превращено в карбоксилатные группы, модификацию проводили водным раствором гидроокиси калия. Для этого в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 2,5 г (13,08 ммоль-звено малеинового ангидрида) сополимера и 0,61 г (15,72 ммоль) гидроокиси калия, растворенной в 50 мл воды. Процесс вели в кипящей водяной бане в течение 5 часов. По окончании процесса весь сополимер переходил в раствор, рН этого раствора модифицированного сополимера равно 8. Из раствора сополимер осадили 1,4-диоксаном, отделили на фильтре от раствора и высушили в вакууме при комнатной температуре. Из этого модифицированного сополимера был получен комплекс с катамином АБ. Для этого к 15,0 мл 5,71% водного раствора модифицированного сополимера при перемешивании по каплям добавили 10,58 мл 14,58% водного раствора катамина АБ. Реагенты смешивали из расчета 1 г-экв. групп карбоксилата калия на 1 моль катамина АБ. При этом выделялся белый осадок комплекса, который промывали водой и сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 40°C.

Покрyтия из этого комплекса на пластинах из сплава алюминия Амгб формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 5,2 г/дл).

На таким образом сформированных покрyтиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75

отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхность образцов по окончании испытаний гладкая.

Примеры 25-28. Покрытия на пластинах из сплавов алюминия Д16АТ, АК6, Д16Т и АД1 формировали из раствора в изопропиловом спирте (концентрация - 4,84 г/дл) комплекса, синтезированного как описано в примере 1.

На таким образом сформированных покрытиях рост грибов по ГОСТ 9.050-75 отсутствует и не обнаружены КОЕ бактерий и грибов при 3-кратном заражении.

Поверхности образцов по окончании испытаний гладкие.

Таким образом, полная пролонгированная защита изделий из сплавов алюминия от микроорганизмов, исключая коррозионные изменения поверхности этих изделий, достигается формированием на их поверхностях покрытий из комплекса диметилалкилбензиламмонийхлорида, содержащего алкильную группу от C_{10} до C_{14} или их смесей от C_8 до C_{16} , с сополимером стирола с малеиновым ангидридом, предварительно подвергнутому химической модификации с раскрытием ангидридных циклов при обработке растворами щелочей, количество щелочи в которых изменяется от 50 до 60% по отношению к количеству, необходимому для нейтрализации всех образующихся карбоксильных групп (примеры №№1, 3, 4, 13, 22-28), и смеси этого комплекса с поливинилбутиралем, содержащей 25-50 мас.% комплекса (примеры №№2, 5, 14, 16, 18-21). Использование комплексов с индивидуальными диметилалкилбензиламмонийхлоридами, в которых алкильная группа короче, чем C_{10} (примеры №№8 и 9), и длиннее C_{14} (примеры №№6 и 7), приводит к снижению антимикробных свойств покрытия, неполному подавлению роста микроорганизмов. Использование комплексов сополимеров, в которых более 60% карбоксильных групп, образующихся при раскрытии ангидридных циклов звеньев малеинового ангидрида, превращается в карбоксилатные, приводит к коррозионному повреждению поверхности материала с образованием питтинга (примеры №№10 и 11). Использование комплексов сополимеров, в которых менее половины карбоксильных групп, образующихся при раскрытии ангидридных циклов звеньев малеинового ангидрида, превращается в карбоксилатные, не приводит к полному пролонгированному подавлению роста микрофлоры (пример №12). Использование смесей этих комплексов с поливинилбутиралем, содержащих менее 25 мас.% комплекса, не обеспечивает полного пролонгированного подавления роста микрофлоры (пример №15). Формирование гомогенных покрытий из смесей, содержащих более 40 мас.% комплекса, не представляется возможным, так как растворы этих смесей такого состава расслаиваются (пример №17).

Предлагаемый способ изготовления полимерного комплекса, обладающего антисептическими свойствами, и антисептического покрытия на его основе может быть применен для поверхностной модификации материалов из сплавов алюминия при их:

- длительной эксплуатации в космических объектах;
- в подводных лодках;
- в наземных или подземных замкнутых помещениях;
- в цехах чистой сборки;
- в помещениях, к которым предъявляются определенные требования по микробной нагрузке их поверхности - класс 100, 10000 и 100000.

Формула изобретения

Способ изготовления антисептического покрытия для изделий из сплава алюминия, не вызывающего его коррозию, отличающийся тем, что покрытие формируют из

5 комплекса диметилалкилбензиламмонийхлорида, содержащего алкильную группу от C₁₀ до C₁₄ или смесь алкильных групп от C₈ до C₁₆, с сополимером стирола с малеиновым ангидридом, предварительно подвергнутого химической модификации для раскрытия ангидридных циклов с образованием карбоксильных групп, от 50 до 60% которых нейтрализовано с образованием карбоксилатных групп, или смеси этого комплекса с поливинилбутиралем при их соотношениях, мас. %:

антисептический полимерный комплекс	25-40
поливинилбутираль	60-75

10

15

20

25

30

35

40

45