

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390046** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.07.31

(51) Int. Cl. *C23C 28/00* (2023.01)
C09D 5/10 (2023.01)

(22) Дата подачи заявки
2023.01.12

(54) **СТАЛЬНОЙ ЛИСТ С АНТИМИКРОБНЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ**

(31) 2022100395

(32) 2022.01.12

(33) RU

(71) Заявитель:
НЛМК ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:

Рашковский Александр Юльевич,
Завьялов Михаил Павлович,
Судоргина Елена Александровна,
Воробьев Николай Викторович,
Волкова Анна Владимировна,
Смагина Елена Витальевна (RU)

(74) Представитель:

Микуцкая Т.Ю., Рогова Е.В.,
Файбисович А.С. (RU)

(57) Представлена композиция антимикробного агента для финишного покрытия стального листа, содержащая антимикробные металлы - серебро и/или медь в виде коллоидных частиц размером не более 100 нм в суммарном количестве 20-200 мг/кг, стабилизатор - поли-L-лизин в количестве 1-5 мас.%, в органическом растворителе. Также предложена антибактериальная финишная эмаль для стального листа, содержащая полиэфирную или полиуретановую смолу, отверждающий агент, краситель, органический растворитель и 1-10 об.% композиции антимикробного агента по изобретению. Также предложен стальной лист, содержащий покрытие финишной эмали с антимикробным агентом, толщиной 15-50 мкм, причем массовое содержание серебра и/или меди находится в пределах 1,5-5 мг/кг, а отклонение концентрации частиц не превышает 3% по всей глубине слоя. Использование такого противомикробного агента позволяет получить стальной лист, где финишное покрытие обладает наилучшими антимикробными декоративными свойствами, а также демонстрирует высокую адгезию к стальному листу.

A1

202390046

202390046

A1

Описание

СТАЛЬНОЙ ЛИСТ С АНТИМИКРОБНЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к металлургической промышленности, а именно к антикоррозионному и декоративному покрытию (финишной эмали) для стального листа, обладающему антимикробными свойствами и проявляющему повышенную адгезию к стальному листу. Финишная эмаль по изобретению содержит частицы коллоидного серебра и/или меди в концентрации не менее 1,5 мг на 1 кг сухого вещества покрытия и предназначена для нанесения на холоднокатаный стальной лист с металлическим покрытием, нанесённым способом горячего погружения, поверх которого нанесён слой полимерного грунта или конверсионный слой. Также изобретение относится к антимикробной композиции для финишной эмали и стальному листу с таким покрытием.

Уровень техники

Известно, что ряд металлов, таких как олово, золото, ртуть, свинец, серебро, кадмий, хром, медь и другие, обладают антимикробными свойствами. Особенно из этого ряда выделяются золото, серебро и медь за счёт их высокой антимикробной активности и относительно низкой токсичности, однако золото не нашло широкого применения в качестве антимикробного агента из-за относительно высокой стоимости.

Стальной прокат с полимерным покрытием широко применяется для изготовления многослойных теплоизолирующих панелей (сандвич-панели), наружной и внутренней отделки помещений. Однако его применение в местах контакта с человеком, например, в общественном транспорте, медицинских и детских учреждениях, ограничено ввиду отсутствия у него способности предотвращать распространение бактериальных и грибковых культур в условиях повышенной влажности. Для дезинфекции таких помещений проводят санитарную обработку с помощью специальных моющих средств,

облучения ультрафиолетом, поддерживают определенный микроклимат, влажность и уровень CO₂. В связи с этим, непрерывно ведутся поиски решения для обеспечения антимикробного (антисептирующего, антибактериального) действия непосредственно самих поверхностей, изготовленных из стального проката с полимерным покрытием.

Известен способ производства металлических пластин, раскрытый в публикации патента US 6929705 B2 (30.04.2001, AK Steel Corp, AK Steel Properties Inc), где антимикробный металлический компонент выбран из группы, состоящей из ионов серебра, меди, цинка, ртути, олова, свинца, висмута, кадмия, хрома, кобальта, никеля и таллия, и их смесей. Антимикробный металлический компонент может быть добавлен в покрытие в исходном виде, либо в адсорбированном виде на поверхности частиц, состоящих из оксидов титана/алюминия/цинка/меди, сульфатов кальция/стронция/бария, сульфидов цинка/меди, цеолитов, фосфата циркония, слюды, талька, каолина, муллита, кремнезема и их смесей. Антимикробный металлический компонент представляет собой порошок и вводится в финишную эмаль в количестве 0,2-30 мас.%. Сам процесс изготовления металлических пластин с антимикробным покрытием осуществляют в 4 стадии:

1. Очистка пластины от загрязнителей щелочными растворами щелочных силикатов, гидроксида натрия, карбоната натрия, метасиликата натрия, фосфатов, щелочных модификаторов, кислого фосфата аммония, гидроксида аммония.

2. Предварительная обработка поверхности полосы для обеспечения адгезии полимерного покрытия за счёт образования конверсионного слоя.

3. Нанесение антимикробного покрытия на одну или две стороны покрытия.

4. Отверждение антимикробного покрытия.

По утверждению авторов, данный способ подходит для пластин, изготовленных практически из любого металла или сплава. Однако известный

способ не лишён ряда технических недостатков, которые заключаются в следующем:

- отсутствует предварительное грунтование металлической пластины, которое обеспечивает дополнительную адгезию финишной эмали при растягивающих деформациях пластины;

- цвет покрытия сильно зависит от количества введённого антимикробного металлического компонента;

- частицы антимикробного металлического компонента не стабилизированы в растворе и поэтому могут образовывать относительно крупные агломераты, приводящие к разбросу свойств по поверхности.

- способ не применим в непрерывном производстве, поскольку не предполагает нанесения покрытия на непрерывную металлическую полосу.

Известен непрерывный способ производства стального листа с антимикробным покрытием, раскрытый в публикации патента KR 100673737 B1 (06.01.2005). Способ описывает изготовление стального листа с покрытием для противомикробных поверхностей бытовой техники, путем последовательного нанесения полимерного грунта и антимикробного покрытия в 5 стадий:

1. Предварительная обработка стальной полосы пассивирующими составами на основе аморфного силикагеля или фосфата цинка, или модифицированного фосфата цинка, фосфосиликата и бората;

2. Нанесение полимерного грунта, содержащего от 2 до 18 массовых частей антикоррозионного пигмента. Полимерный грунт наносят толщиной от 5 до 15 мкм.

3. Сушка и отверждение полимерного грунта горячим воздухом при температуре от 204 до 224 °С.

4. Нанесение антимикробного покрытия на полиэфирной основе, содержащего от 0,01 до 1,0 массовых частей частиц серебра (Ag) размером от 2 до 5 нанометров. Антимикробное покрытие наносят толщиной от 15 до 25 мкм.

5. Сушка и отверждение антимикробного покрытия горячим воздухом при температуре от 216 до 232 °С.

К недостаткам данного способа можно отнести:

- цвет покрытия сильно зависит от количества введённого серебра;
- частицы антимикробного металлического компонента не стабилизированы в растворе и поэтому могут образовывать относительно крупные агломераты, приводящие к разбросу свойств (в том числе и антибактериальных) по поверхности.

В публикации WO 2006126823 A1 (25.05.2005, Posco) приведён состав антибактериального раствора на водной основе с рН в диапазоне 6-8,5, в котором частицы серебра (Ag) диаметром от 1,0 до 20 нм совместно с растворимыми солями серебра, стабилизируют полиэтиленом, полиакрилонитрилом, полиметилметакрилатом, полиуретаном, полиакриламидом, полиэтиленгликолем. Массовое содержание серебра и стабилизатора в водном составе не более 1% и 0,5-1,5% соответственно. Сам антибактериальный состав покрытия представляет собой композицию, включающую 100 масс. частей смолы, выбранной из группы: акриловой, уретановой, эпоксидной и сложноэфирной смол, от 0,05 до 5 частей по массе отвердителя и серебросодержащего раствора на водной основе.

К недостаткам данного покрытия можно отнести:

- сравнительно высокое время высыхания водного раствора (по сравнению с органическими растворителями);
- невозможность применения антибактериального раствора для получения антибактериальных составов на основе органических растворителей;
- соли серебра фотореактивны (меняют цвет при попадании солнечных лучей) и требуют введения в состав покрытия светостабилизаторов.

В публикации патента US 7645824 B2 (24.06.2004, AgION Technologies LLC) представлена система антимикробного покрытия, содержащая эпоксидную смолу или воск от 1 мас. % до 30 мас. % в расчете на общее

содержание твердых веществ в составе покрытия и из неорганического противомикробного агента ионообменного типа, содержащего ионы серебра или меди, где антимикробный агент составляет от 0,1 мас.% до 25 мас.% ионов серебра и 0,1 мас.% до 25 мас.% ионов меди в расчете на массу противомикробного агента, и при этом массовое отношение ионов серебра к ионам меди составляет от примерно 1:10 до примерно 10:1. Антимикробный агент представляет собой керамические частицы размером 30-100 мкм, в которых присутствующие ионы других металлов замещены (посредством ионного обмена) на ионы серебра или меди таким образом, что масса ионов серебра или меди будет находиться в пределах 0,1-35% от массы керамической частицы.

К недостаткам данной системы антибактериального покрытия можно отнести относительно крупный размер частиц, который будет негативно влиять на адгезионные свойства покрытия при деформации (изгибе/вытягивании) изделия, а также вызывать изменение цвета покрытия.

Таким образом, существует потребность в разработке покрытия для стального листа, которое демонстрирует требуемые антикоррозионные антимикробные свойства и при этом не влияет негативным образом на качество цвета поверхности, имеет высокие адгезионные свойства и равномерно распределяется по поверхности листа.

Раскрытие изобретения

Техническим результатом настоящего изобретения являются повышенные антикоррозионные, декоративные и антимикробные свойства покрытия стального листа, а также улучшенная технологичность способа производства стального листа с таким антибактериальным покрытием.

Технический результат настоящего изобретения достигается за счет включения антимикробного компонента в полимерные композиции финишных эмалей (например, это могут быть растворные финишные эмали известных производителей на полиэфирной или полиуретановой основе) в соотношении 90-99 об. % композиции финишного покрытия на полимерной

основе и 1-10 об. % антимикробного компонента, где антимикробный компонент представляет собой коллоидный раствор частиц серебра и/или меди в органическом растворителе (изобутиловый спирт, метилэтилкетон, изопропиловый спирт, ацетон), стабилизированный поли-L-лизином в количестве 1-5 мас. %. Размер частиц коллоидного серебра и/или меди в антимикробном компоненте не должен превышать 100 нм, а их суммарное содержание в композиции должно находиться в пределах 20 – 200 мг/кг. Выбор размера и содержания частиц серебра и/или меди обусловлен тем, чтобы они, с одной стороны, не повлияли на цвет и физико-механические характеристики композиции финишного покрытия, а с другой стороны – обеспечивали финишному покрытию антимикробные свойства.

В другом аспекте изобретение относится к применению композиции антимикробного агента для придания антимикробных свойств финишным полиэфирным или полиуретановым эмалям на органических растворителях при содержании композиции антимикробного агента по изобретению 1-10 об.%. Такая антибактериальная финишная эмаль для стального листа также содержит отверждающий агент, краситель, органический растворитель и другие вспомогательные компоненты.

В другом аспекте изобретение относится к стальному листу с покрытием из финишной эмали с антимикробными свойствами. Покрытие из финишной эмали содержит композицию антимикробного агента по изобретению, нанесенную на подложку в виде стального листа толщиной 15-50 мкм. При этом сухое покрытие финишной эмали в сухом виде содержит в себе дисперсную фазу в виде частиц серебра и/или меди размером не более 100 нм, массовое содержание серебра и/или меди в слое покрытия находится в пределах 1,5 -5 мг/кг, а отклонение концентрации частиц не превышает 3% по всей глубине слоя.

В одном из вариантов осуществления подложка в виде стального листа представляет собой холоднокатаный прокат с цинковым покрытием и конверсионным слоем на основе хроматов, или фосфатов.

В еще одном варианте осуществления подложка в виде стального листа представляет собой холоднокатаный прокат с цинк-алюминий-магниевым покрытием и конверсионным слоем на основе дигидрогена гексафтортитаната и гексафторциркониевой кислоты.

В еще одном варианте осуществления подложка в виде стального листа представляет собой холоднокатаный прокат с цинковым или цинк-алюминий-магниевым покрытием и полимерным грунтом на полиэфирной или полиуретановой основе.

Осуществление изобретения

Композицию финишного покрытия, совмещённую с антимикробным компонентом, валковым способом наносят толщиной 15-50 мкм:

- на стальной холоднокатаный лист с металлическим покрытием, где металлическое покрытие представляет собой цинк или сплав цинка 94-100 мас. % с алюминием 0-2 мас. % и/или магнием 0-2 мас. %, а на поверхности металлического покрытия сформирован конверсионный слой (в случае необходимости однослойного покрытия для изделий, где не требуется повышенная адгезия или коррозионная стойкость) при нанесении которого используют составы или их комбинации на основе хроматов, фосфатов, дигидрогена гексафтортитаната, гексафторциркониевой кислоты;

- или на стальной холоднокатаный лист с металлическим и полимерным грунтовым покрытием, где металлическое покрытие представляет собой цинк или сплав цинка 94-100 мас. % с алюминием 0-2 мас. % и/или магнием 0-2 мас. %, а полимерный грунт выполнен на основе полиэфирного или полиуретанового связующего.

После нанесения композиции финишного покрытия на полимерной основе её отверждают при температуре 220-265°C в течение 21-34с. В процессе реализации способа формируется стальной лист, состоящий из металлического покрытия, полимерного грунта (или без полимерного грунта в случае необходимости однослойного покрытия для изделий, где не требуется повышенная адгезия или коррозионная стойкость) и слоя финишного

полимерного покрытия толщиной 15-50 мкм. При этом финишный слой полимерного покрытия содержит в себе дисперсную фазу в виде частиц серебра и/или меди размером не более 100 нм. Содержание частиц серебра в сухом финишном покрытии составляет не менее 1,5 мг на 1 кг сухого вещества финишного полимерного покрытия, а отклонение концентрации частиц не превышает 3% по всей глубине слоя.

Для оценки санитарно-микробиологических характеристик стального листа с антимикробным покрытием на тест-поверхность листового стального проката с полимерным покрытием размером 5x5 см² стерильной пипеткой наносили по 0,25 мл суспензии с тест-микроорганизмами, содержащей $2 \cdot 10^8$ КОЕ/мл - на экспериментальные и контрольные поверхности капельным методом. После необходимой дезинфекционной выдержки в течение 30 мин и через 24 ч с поверхности делали смыв стерильной марлевой салфеткой, смоченной стерильным раствором нейтрализатора. Салфетки помещали в пробирки с бусами, содержащие 10 мл нейтрализатора и в течение 5—10 мин встряхивали. Затем проводили посеvy смывной жидкости на плотные питательные среды. Посевы выдерживали в термостате при температуре и времени, оптимальных для роста использованного тест-микроорганизма. В качестве контроля использовали поверхности, не содержащие антимикробные вещества (стекло). Активность материалов оценивали путем расчета процента снижения микробной обсемененности опытного образца по сравнению с контрольным. Критерий антимикробной активности листового стального проката с полимерным покрытием — снижение обсемененности не менее чем на 90% через 24 ч после нанесения тест-микроорганизмов, указанных ниже.

В работе использовали эталонные бактериальные штаммы: *Escherichia coli* 1257, *Staphylococcus aureus* 906, *Klebsiella pneumoniae* 700 ATCC, *Salmonella enteritidis* 5765, *Pseudomonas aeruginosa* 10 145 ATCC и грибы: *Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Exophiala dermatitidis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Cladosporium cladosporioides*.

Приготовление взвеси микроорганизмов: бактерии и грибы выращивали на плотных питательных средах мясопептонном агаре и среде Сабуро. Делали миллиардную взвесь из суточных культур бактерий и 14 суточных грибов, титровали до 10^3 КОЕ /мл.

Изучение антибактериальных свойств листового стального проката с полимерным покрытием проводили отдельно для каждой бактериальной и грибковой культуры, используя время контакта микроорганизмов с тестируемым образцом - 30 минут и 24 часа. Оценку проводили с применением подсчета эффективности (%) отмирания бактерий и грибов с поверхностями контрольных и опытных образцов. Для каждой тест-поверхности листового стального проката с полимерным покрытием проводили расчет эффективности бактерицидного действия по формуле:

Эффективность = $100 - ((\sum C / n) \cdot 100) / (\sum A / n)$, где

A- сумма всех колоний, выросших на чашках с контролем. Число контролей соответствует числу исследованных образцов.

C –сумма всех колоний, выросших на чашках с образцами с учетом повторностей

n — количество чашек, используемых для исследования (одинаковое для контроля и опытных образцов).

Влияние концентрации распределённого серебра и/или меди в покрытии на процент снижения микробной обсемененности оценивали методом атомно-абсорбционной спектроскопии, влияние размера образовавшихся агломераций и отклонение концентрации частиц по глубине оценивали исследованием поперечных разрезов покрытия на сканирующем электронном микроскопе. Опытным путём было установлено, что для снижения обсемененности не менее чем на 90%, массовое содержание распределённых частиц серебра и/или меди в покрытии должно быть не менее 1,5 мг/кг, при этом отклонение концентрации частиц не должно превышать 3%, размер образующихся агломераций частиц серебра и/или меди должны быть не более 100 нм.

Влияние концентрации распределённого серебра и/или меди в покрытии на изменение базового цвета эмали оценивали методом калориметрии при сравнении с эталонным образцом в условиях одинаковой освещённости. Результаты исследований показали, что отсутствие стабилизатора (поли-L-лизин) приводит к образованию крупных до 1000 нм агломераций частиц, которые изменяют цвет исходного покрытия более чем на половину оттенка, к аналогичным результатам приводит и увеличение массового содержания частиц серебра и/или меди в покрытии более чем 5 мг/кг.

Адгезию антимикробного покрытия к металлическому листу проверяли с использованием T-bend теста, то есть методом изгибания полоски металла на 180° и исследования наличия трещин и отслоения краски на сгибе. Как показали результаты испытаний – наличие грунтовочного слоя перед антибактериальным покрытием повышает его адгезионные характеристики, однако антибактериальное покрытие, нанесённое на конверсионный слой, улучшает адгезионные свойства покрытия, и оно соответствует мировым стандартам для металла с полимерным покрытием (например, ГОСТ 34180-2018 или EN 10169-2010).

Антимикробный агент и стальной лист с антимикробным покрытием, раскрытые в заявляемом техническом решении, имеют ряд преимуществ:

- антимикробный агент возможно совмещать с эмалями на существующих линиях нанесения полимерных покрытий без их модернизации;

- возможно совмещение антимикробного агента со стандартными эмалями на основе органических растворителей, физико-механические и декоративные свойства которых не меняются после антимикробной модификации;

- за счёт использования стабилизированного коллоидного раствора в финишной эмали не образуется крупных агломератов серебра или меди, что обуславливает однородность свойств проката с антимикробным покрытием;

- антимикробный эффект приобретает сама финишная эмаль, поэтому у стального листа, покрытого такой эмалью, сохраняются антимикробные свойства при не глубоких повреждениях эмали.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами:

Примеры

На производственной площадке ПАО «НЛМК» на агрегате нанесения полимерных покрытий произвели опытно-промышленную партию окрашенного стального листа с антимикробным покрытием. Для производства стального листа с антимикробным покрытием предварительно в качестве подложки были использованы:

- холоднокатаный прокат с цинковым покрытием и полимерным грунтом на полиэфирной основе толщиной 8 мкм;

- холоднокатаный прокат с цинковым покрытием и фосфатным конверсионным слоем 7-12 мг/м²;

- холодный прокат с цинк-алюминий-магниевым покрытием и конверсионным слоем с использованием дигидрогена гексафтортитаната и гексафторциркониевой кислоты 7-12 мг/м²;

- холодный прокат с цинк-алюминий-магниевым покрытием и полимерным грунтом на полиуретановой основе толщиной 8 мкм.

Для антимикробной модификации была выбрана финишная эмаль на полиэфирной основе с массовой долей нелетучих веществ 55% RAL 9010 и финишная эмаль на полиуретановой основе с массовой долей нелетучих веществ 70% RAL 9003. Модификацию финишных эмалей осуществляли последовательным введением в них антимикробного агента в виде растворов коллоидного серебра и/или коллоидной меди в органическом растворителе (изопропиловый спирт, или изобутиловый спирт, или метилэтилкетон, или ацетон), часть растворов имела в своём составе стабилизатор поли-L-лизин в количестве 1-5 мас. %. После введения антимикробных агентов финишную эмаль перемешивали в течение 30 мин, после чего её загружали в агрегат

полимерных покрытий и наносили валковым способом на лицевую сторону одного из вышеуказанных стальных листов. Отверждение эмали производили в проходной печи при 240°C в течение 25с, после чего полосу с антимикробным покрытием охлаждали естественным способом до комнатной температуры. Производственные параметры и свойства получившихся покрытий приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Производственные параметры покрытий образцов 1-12.

№	Покрытие стального листа	Грунт	Исходный цвет	Стабили затор	Концентрация и состав агента
1	Zn	да	RAL 9010	да	2 об. % р-ра Ag (50 мг/кг) 2 об. % р-ра Cu (50 мг/кг) (Изопропиловый спирт)
2	Zn	да	RAL 9010	нет	2 об. % р-ра Ag (50 мг/кг) 2 об. % р-ра Cu (50 мг/кг) (Изопропиловый спирт)
3	Zn	нет	RAL 9010	да	2 об. % р-ра Ag (50 мг/кг) 2 об. % р-ра Cu (50 мг/кг) (Ацетон)
4	Zn	нет	RAL 9010	нет	2 об. % р-ра Ag (50 мг/кг) 2 об. % р-ра Cu (50 мг/кг) (Изопропиловый спирт)
5	Zn	да	RAL 9010	да	0,5 об. % р-ра Cu (50 мг/кг) (Ацетон)
6	Zn	да	RAL 9010	да	1,5 об. % р-ра Ag(100мг/кг) 1 об. % р-ра Cu (100 мг/кг) (Изобутиловый спирт)
7	Zn +1,2Mg +1,2Al	да	RAL 9003	да	4 об. % р-ра Ag(20 мг/кг) 4 об. % р-ра Cu(20 мг/кг) (Изопропиловый спирт)
8	Zn +1,2Mg +1,2Al	да	RAL 9003	да	5 об. % р-ра Ag (20 мг/кг) 5 об. % р-ра Cu (20 мг/кг) (Изопропиловый спирт)
9	Zn +1,2Mg +1,2Al	нет	RAL 9003	нет	5 об. % р-ра Ag (20 мг/кг) 5 об. % р-ра Cu (20 мг/кг) (Изопропиловый спирт)
10	Zn +1,2Mg +1,2Al	нет	RAL 9003	да	5 об. % р-ра Ag (20 мг/кг) 5 об. % р-ра Cu (20 мг/кг) (Изопропиловый спирт)
11	Zn +1,2Mg	да	RAL 9003	да	7 об. % р-ра Ag (20 мг/кг) 7 об. % р-ра Cu (20 мг/кг)

	+1,2Al				(Ацетон)
12	Zn +1,2Mg +1,2Al	да	RAL 9003	да	0,5 об. % р-ра Ag (20 мг/кг) (Изобутиловый спирт)

Таблица 2 Свойства покрытий образцов 1-12

№	T-bend тест адгезия	Размер частиц Ag и Cu, нМ	Отклонение в распределении частиц Ag и Cu	Содержание Ag и Cu, мг/кг	Соответствие цвета по эталону
1	0.0T	10-100	1,5%	1,8	да
2	0.0T	10-1000	24%	1,8	нет
3	0.25T	10-100	2,2%	1,8	да
4	0.25T	10-1000	18%	1,8	нет
5	0.0T	10-100	1,5%	0,7	да
6	0.0T	10-100	1,5%	1,5	да
7	0.0T	10-100	2,7%	4,2	да
8	0.0T	10-100	3%	4,8	да
9	0.5T	10-1000	29%	4,6	нет
10	0.5T	10-100	3%	4,6	да
11	0.0T	10-150	7%	5,2	нет
12	0.0T	10-100	0,9%	0,6	да

Результаты оценки эффективности антимикробного действия покрытия в отношении различных микроорганизмов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Эффективность антимикробного действия покрытий 1-12 в отношении различных микроорганизмов

Тип микроорга- низмов	Антимикробная эффективность образца*											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Salmonella enteritidis 5765	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В
Pseudomonas aeruginosa 10145 ATCC	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В

Escherichia coli 1257	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Klebsiella pneumonia 700603137474 ATCC	A	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B	A	B
Staphylococcus aureus 906	B	B	B	D	D	B	B	B	C	B	B	B	E
Candida albicans 24433 ATCC	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Saccharomyces cerevisiae	97,71	88,66	97,58	84,28	82,83	92,0	98,27	98,5	89,09	98,33	98,99	87,46	
Exophiala dermatitidis	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Cladosporium cladosporioides	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Aspergillus niger	99,5	92,25	98,25	92,55	92,75	97,00	99,25	99,25	93,75	99,25	C	93,75	

*условные обозначения: А – 100%; В – 99,999%; С - 99,9%; D – 99,97%; E – 99,93%

Как видно из таблиц 1 - 3, наилучшие результаты достигаются при использовании антимикробного агента, представляющего собой, стабилизированный поли-L-лизином в количестве 1-5 мас. %, коллоидный раствор частиц серебра и/или меди в органическом растворителе (изобутиловый спирт, метилэтилкетон, изопропиловый спирт, ацетон), где размер частиц коллоидного серебра и/или меди не превышает 100 нм, а их суммарное содержание антимикробном агенте в пределах 20 – 200 мг/кг.

Использование такого противомикробного агента позволяет получить стальной лист, где финишное покрытие обладает наилучшими антимикробными декоративными свойствами, а также демонстрирует лучшую адгезию к стальному листу по результатам T-bend теста. Такое покрытие представляет собой слой полиэфирной или полиуретановой эмали толщиной 15-50 мкм, который содержит в себе дисперсную фазу в виде частиц серебра и/или меди размером не более 100 нм, при этом, массовое содержание серебра и/или меди находится в пределах 1,5 -5 мг на 1 кг сухого вещества финишного полимерного покрытия, а отклонение концентрации частиц не превышает 3%

по всей глубине слоя, то есть антимикробные частицы распределены равномерно по всему покрытию.

Формула изобретения

1. Композиция антимикробного агента для антибактериальной финишной эмали для нанесения на стальной лист, содержащая:

антимикробный металл в виде коллоидных частиц серебра и/или меди размером не более 100 нм в суммарном количестве 20-200 мг/кг;

стабилизатор в виде поли-L-лизина в количестве 1-5 мас.%; и

органический растворитель, выбранный из изобутилового спирта, метилэтилкетона, изопропилового спирта, и ацетона – остальное.

2. Применение композиции антимикробного агента по п. 1 для придания антимикробных свойств финишным полиэфирным или полиуретановым эмалям на органических растворителях при содержании указанной композиции антимикробного агента в количестве 1-10 об.%.

3. Стальной лист с покрытием из финишной эмали с антимикробными свойствами, характеризующийся тем, что покрытие из финишной эмали содержит композицию антимикробного агента по п. 1 и нанесено на подложку в виде стального листа толщиной 15-50 мкм, при этом покрытие из антимикробной финишной эмали в сухом виде содержит дисперсную фазу в виде частиц серебра и/или меди размером не более 100 нм и с массовым содержанием в пределах 1,5-5 мг/кг, а отклонение концентрации частиц не превышает 3% по всей глубине слоя.

4. Стальной лист по п. 3, у которого подложка в виде стального листа представляет собой стальной листовой холоднокатаный прокат с цинковым покрытием и конверсионным слоем на основе хроматов или фосфатов.

5. Стальной лист по п. 3, у которого подложка в виде стального листа представляет собой холоднокатаный прокат с цинк-алюминий-магниевым покрытием и конверсионным слоем на основе дигидрогена гексафтортитаната и гексафторциркониевой кислоты.

6. Стальной лист по п. 3, у которого подложка в виде стального листа представляет собой холоднокатаный прокат с цинковым или цинк-алюминий-

магниевым покрытием и полимерным грунтом на полиэфирной или полиуретановой основе.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202390046**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:***C23C 28/00 (2006.01)**C09D 5/10 (2006.01)*

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C21D 1/00, C23C 28/00, C09D 5/00, 5/08, 5/10, 5/28

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, ЕАПАТИС, ЕРОQUE Net, Reaxys, Google**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	CN 109705709 A (JIANGSU LIBA ENTPR JOINT STOCK CO LTD) 03.05.2019	1-6
A	RU 124566 U1 (СИЗИКОВ ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ) 10.02.2013	1-6
A	RU 2632706 C1 (СТРЕЛЕЦКИЙ ОЛЕГ АНДРЕЕВИЧ и др.) 09.10.2017	1-6
A	KR 20070071946 A (DONGBU STEEL CO LTD) 04.07.2007	1-6
A	JP H0849085 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 20.02.1996	1-6

 последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

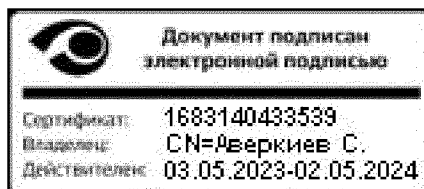
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 27 июня 2023 (27.06.2023)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев