



(51) МПК
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006147246/02, 06.04.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 06.04.2005

(30) Конвенционный приоритет:
 04.06.2004 DE 102004027379.0

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2008

(45) Опубликовано: 10.12.2009 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: EP 128953 A1, 26.02.2003. EP 0963789 A2,
 15.12.1999. RU 2162443 C2, 27.01.2001. GB
 1022621 A, 16.03.1966.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
 фазу: 09.01.2007

(86) Заявка РСТ:
 EP 2005/003622 (06.04.2005)

(87) Публикация РСТ:
 WO 2005/118726 (15.12.2005)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. С.А.Дорофееву,
 рег.№ 146

(72) Автор(ы):

**ГРОХАЛЬ Петер (DE),
 ДУТТЛИНГЕР Вернер (DE),
 ТРОЛЛЬ Михель (DE),
 ЭРМУТ Йозеф (DE)**

(73) Патентообладатель(и):
СТО АГ (DE)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции для покрытия стен, фасадов и подобных поверхностей. Композиция для покрытия с одним вяжущим содержит фотокаталитически действующее средство со значительным поглощением света при, по меньшей мере, одной длине волны поглощения в диапазоне от 380 до 500 нм. При этом фотокаталитически действующее средство содержит TiO_2 с легирующими добавками, в частности углерода и/или серы. Отношение оптической плотности (функции Кубелки-Мунка $F(R_{\infty})$)

фотокаталитически действующего средства к оптической плотности (функции Кубелки-Мунка $F(R_{\infty})$) вяжущего, при длине волны поглощения в диапазоне от 380 до 500 нм составляет больше $6,25 \times 10^{-3}$, предпочтительно больше 1×10^{-2} . Кроме того, она содержит вяжущее, которое при одной длине волны поглощения в диапазоне от 380 до 500 нм, в частности в диапазоне от 400 до 450 нм, имеет оптическую плотность (функция Кубелки-Мунка $F(R_{\infty})$) менее 0,8, в частности менее 0,5, а фотокаталитически

действующее средство в равных по длине волны поглощения условиях измерения имеет оптическую плотность (функция Кубелки-Мунка $F(R_{\infty})$) более 0,005, в частности более 0,01, особенно предпочтительно 0,02 или

больше. Кроме того, описан способ получения указанной композиции, а также ее применение. Техническим результатом является снижение роста водорослей и грибков биоцидов при использовании композиции покрытия. 3 н. и 18 з.п. ф-лы, 12 ил., 1 табл.

R U 2 3 7 5 3 9 6 C 2

R U 2 3 7 5 3 9 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006147246/02, 06.04.2005**

(24) Effective date for property rights:
06.04.2005

(30) Priority:
04.06.2004 DE 102004027379.0

(43) Application published: **20.07.2008**

(45) Date of publication: **10.12.2009 Bull. 34**

(85) Commencement of national phase: **09.01.2007**

(86) PCT application:
EP 2005/003622 (06.04.2005)

(87) PCT publication:
WO 2005/118726 (15.12.2005)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. S.A.Dorofeevu, reg.№ 146**

(72) Inventor(s):

**GROKHAL' Peter (DE),
DUTTLINGER Verner (DE),
TROLL' Mikhel' (DE),
EhRMUT Jozef (DE)**

(73) Proprietor(s):
STO AG (DE)

(54) COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: coating composition with one binder contains a photocatalytically active agent with considerable light absorption at least one absorption wavelength ranging from 380 nm to 500 nm. The photocatalytically active agent contains TiO_2 with dopants, specifically carbon and/or sulphur. The ratio of optical density (Kubelka-Munk function $F(R_{\infty})$) of the photocatalytically active agent to optical density of (Kubelka-Munk function $F(R_{\infty})$) of the binder at absorption wavelength ranging from 380 nm to 500 nm is greater than 6.25×10^{-3} , preferably greater than 1×10^{-2} . The

coating composition also contains binder which has optical density (Kubelka-Munk function $F(R_{\infty})$) less than 0.8, specifically less than 0.5 at one absorption wavelength ranging from 380 to 500 nm, specifically from 400 to 450 nm, and the photocatalytically active agent has optical density (Kubelka-Munk function $F(R_{\infty})$) greater than 0.005, specifically greater than 0.01, specially preferable 0.02 or greater in measuring conditions at the same wavelength. A method is also described for obtaining said composition, as well as its use.

EFFECT: reduced growth of algae and fungi when using the coating composition.

21 cl, 12 dwg, 1 tbl, 18 ex

Изобретение относится к композиции для покрытия стен, фасадов или подобных поверхностей.

Такие композиции применяются, например, для получения красок и штукатурных систем для наружных и внутренних работ. Особой областью применения подобных композиций является получение теплоизолирующих композитных систем. При этом эти композиции могут применяться, в частности, для получения отделочного покрытия для теплоизоляционных композитных систем. При этом после изготовления соответствующих теплоизоляционных композитных систем, в частности, на северной стороне зданий, в некоторых случаях встречается поражение отделочного покрытия водорослями и грибами.

Ввиду этих проблем уровня техники в основе изобретения стоит задача предоставить композицию описанного вначале типа, с которой можно эффективно подавить рост водорослей и грибов, и предложить способ получения таких композиций.

Согласно изобретению эта задача решается путем усовершенствования известных композиций, которое по существу отличается тем, что композиция включает фотокаталитически действующее средство с заметным поглощением света по меньшей мере при длине волны в диапазоне от 380 до 500 нм.

Настоящее изобретение исходит из знаний о том, что фотокаталитически действующее средство может использоваться не только для разложения вредных веществ, как указано в документе DE 10064317 A1, но также для подавления клеточного роста водорослей и грибов. При этом, благодаря особым качествам применяемого согласно изобретению фотокаталитически действующего средства, возможно использование обычного солнечного света, который появляется во внутренних помещениях, а также на северной стороне зданий благодаря отражению и рассеиванию, причем одновременно, благодаря применению вяжущего с описанными свойствами, обеспечивается проявление фотокатализа у фотокаталитически действующего средства. Все это позволяет эффективно снизить рост водорослей и грибов без использования обычно применяющихся для подавления роста водорослей и грибов биоцидов.

Для одной особенно предпочтительной в рамках изобретения композиции отношение оптической плотности (функции Кубелки-Мунка $F(R_{\infty})$) фотокаталитически действующего средства к оптической плотности (функции Кубелки-Мунка $F(R_{\infty})$) вяжущего при по меньшей мере одной длине волны поглощения в диапазоне от 380 до 500 нм составляет больше $6,25 \cdot 10^{-3}$, предпочтительно больше $1 \cdot 10^{-2}$. При этом вяжущее при по меньшей мере одной длине волны поглощения в диапазоне от 380 до 500 нм, в частности в диапазоне от 400 до 450 нм, может иметь оптическую плотность менее 0,8, в частности менее 0,5, а фотокаталитически действующее средство в таких же по длине волны поглощения условиях измерения имеет оптическую плотность более 0,005, в частности более 0,01, особенно предпочтительно 0,02 или больше.

Применяемые в рамках изобретения вяжущие могут содержать органические и/или неорганические компоненты. Целесообразным, с точки зрения предотвращения фотокаталитически индуцированного разложения вяжущего, оказалось использование вяжущих, которые при необходимости содержат исключительно неорганические компоненты.

В одной особенно предпочтительной форме осуществления изобретения вяжущее может содержать по меньшей мере один органический компонент и по меньшей мере

один неорганический компонент. Профессиональным выбором вяжущего можно гарантировать, что радикалы, создаваемые фотокаталитическим средством, не приведут к разрушению вяжущего и соответствующему осыпанию покрытия стен или фасадов. Согласно одной особенно предпочтительной форме осуществления изобретения фотокаталитически действующее средство содержит полупроводник, в частности, TiO_2 . В случае полупроводников фотокаталитический эффект возникает за счет того, что при падении света образуется пара электрон-дырка, которая создает на поверхности материала высокоактивные свободные радикалы, которые могут привести к подавлению роста клеток. Диоксид титана является таким полупроводником. При использовании диоксида титана можно получить фотокаталитический эффект в интервале длин волн от 400 до 450 нм, если сделать добавку, в частности, легирование примесью, как, например, S, N и/или C.

При этом особенно благоприятным с точки зрения желаемого фотокаталитического эффекта в диапазоне длин волн от 400 до 450 нм оказалось, что содержание серы и/или углерода в применяемом в качестве фотокаталитически действующего средства диоксиде титана должно составлять от 0,05 до 4 вес.%, предпочтительно от 0,05 до 2 вес.%, особенно предпочтительно от 0,4 до 1,5 вес.%.

Оказалось, что желаемый эффект проявляется особенно заметно, если диоксид титана, в известных случаях с добавками серы и/или углерода, находится в анатазной фазе. Кроме того, оказалось выгодным, чтобы сера и/или углерод в композиции согласно изобретению откладывались только в поверхностном слое частиц диоксида титана.

Фотокаталитически действующее средство проявляет особенно хорошее действие, если оно имеет удельную поверхность по БЭТ от 100 до 250 m^2/g , предпочтительно от 130 до 170 m^2/g , и/или если оно ни в рентгенофотоэлектронном спектре, ни в инфракрасном спектре не имеет карбонатной полосы. С учетом особенно высокой оптической плотности фотокаталитически действующего средства в диапазоне от 400 до 450 нм благоприятным оказалось, если фотокаталитически действующее средство по меньшей мере частично было получено путем смешения предпочтительно растворенного в растворителе титансодержащего соединения с органическим углеродным соединением и термической обработкой этой смеси при температуре 500°C или меньше, предпочтительно 400°C или меньше, особенно предпочтительно 350°C или меньше и выше 150°C, в частности 200°C или выше.

Полученное так фотокаталитически действующее средство может иметь особенно сильную полосу поглощения при энергии связи 285,6 эВ в рентгенофотоэлектронном спектре (РФЭС), по отношению к полосе O1s при 530 эВ.

Для получения композиции, особенно эффективно подавляющей рост клеток, оказалось целесообразным, если для получения фотокаталитически действующего соединения применяется аморфный, частично кристаллический или кристаллический оксид титана, или содержащий воду оксид титана, или гидрат титана, или оксигидрат титана, причем титансодержащее соединение может быть гидратом титана из сульфатного процесса. Гидрат титана может до этого быть нейтрализован и промыт, так что содержание SO_3 в твердой фазе после сушки составляет менее 1 мас.%.

Углеродное соединение, применяемое для получения фотокаталитически действующего средства, используемого в композиции согласно изобретению, целесообразно имеет температуру разложения самое большее 400°C, особенно предпочтительно 350°C или меньше, в частности 300°C или меньше. При этом углеродное соединение может содержать по меньшей мере одну функциональную

группу, как, например, OH-, CHO-, COOH-, NH_x- и/или SH_x-группу. Особенно целесообразным показало себя применение этиленгликоля, глицерина, углеводов, гидроксидов аммония или их смесей. Дополнительно или альтернативно в качестве углеродных соединений могут использоваться сажа или активированный уголь. При получении используемого в композиции согласно изобретению фотокаталитически действующего средства термическую обработку можно проводить в действующем в непрерывном режиме аппарате кальцинирования, предпочтительно вращающейся трубчатой печи, причем для получения суспензии в растворителе используется стандартный диоксид титана, имеющийся в продаже в виде порошка или шлама, к этой суспензии добавляется небольшое количество сероуглеродного соединения и смешивается с суспензией, растворитель удаляется, остаток сушится при температуре сушки и, наконец, обжигается при температуре кальцинирования. В качестве растворителя может использоваться, например, вода.

В отношении получения особенно сильного фотокаталитического эффекта целесообразным оказалось нагревать высушенный остаток в закрытом сосуде в течение одного часа при 300°C и затем выдерживать еще три часа при этой температуре. Кальцинирование порошкообразного остатка путем нагрева проводить целесообразно до тех пор, пока после изменения окраски с белой на темно-коричневую не произойдет следующее изменение окраски на бежевую.

Композиция согласно изобретению может, помимо по меньшей мере одного вяжущего и фотокаталитически действующих средств, включать также еще диспергатор, как, например, полифосфат натрия и/или раствор полиакрилата, соль натрия, по меньшей мере один загуститель, как, например, модифицированная метилгидроксиэтилцеллюлоза, гидрофобный полиуретан, простой эфир целлюлозы и/или полисахарид, пеногаситель, как, например, смесь парафинового масла, гидрофобной кремневой кислоты и эмульгаторов, и/или полисилоксановый сополимер с гидрофобной кремневой кислотой, эмульгированный в воде, по меньшей мере один пигмент, как, например, диоксид титана, по меньшей мере один наполнитель, как, например, силикат, каолин и т.п., по меньшей мере один гидрофобизатор, как, например, калийметилсиликонат в водном растворе, и/или по меньшей мере один микробицид или интритарный консервант, как, например, изотиазолинон. Покрытие, получаемое с композицией согласно изобретению, может иметь структурирование с размером зерна до 6 мм. Дополнительно или альтернативно композиции согласно изобретению могут включать также адсорбент, как, например, активированный уголь, кремневую кислоту и микрокремнезем. В этом случае вещества, адсорбирующиеся на адсорбенте, могут эффективно разлагаться при использовании в композиции фотокаталитически действующего средства.

Особенно благоприятным оказалось, если композиция согласно изобретению является сверхкритической композицией, у которой доля твердой фазы по отношению к доле жидкой фазы или доле вяжущего рассчитывается так, чтобы не происходило полного смачивания твердых веществ. В этом случае образуется пористое покрытие, с помощью которого можно обеспечить надежный контакт между ликвидируемыми вредными веществами и фотокаталитически действующим средством.

Предпочтительно композиция согласно изобретению включает адсорбент, как, например, активированный уголь, кремневую кислоту, микрокремнезем, силикагели, цеолиты, бентониты, диатомовые земли, пеностекло и т.п.

Оказалось, что применяемые согласно изобретению фотокаталитически действующие средства, в частности, на основе содержащего серу и/или углерод

диоксида титана, помимо существенно более высокого по сравнению с чистым диоксидом титана поглощения света в диапазоне длин волн выше 400 нм ($\nu\text{-TiO}_2$) имеют спектр электронного парамагнитного резонанса, который, будучи измерен при температуре 5К, имеет только один существенный сигнал в интервале значений g от 1,97 до 2,05. Причем $\nu\text{-TiO}_2$ представляет собой TiO_2 , обладающий светочувствительностью в видимом диапазоне света.

В рамках получения композиций согласно изобретению особенно благоприятным оказалось, если на первом этапе получать промежуточный продукт путем диспергирования фотокаталитически действующего средства в неорганическом вяжущем и смешивать этот промежуточный продукт на втором этапе с органическим вяжущим. При таком способе на первом этапе получают коагуляты из фотокаталитически действующего средства и, в противовес радикалам, образуемым фотокаталитически действующим средством, в целом инертного неорганического вяжущего, причем эти коагуляты на втором этапе могут быть соединены друг с другом с помощью органического вяжущего. В следующих таблицах указаны предпочтительные формы осуществления изобретения, причем числовые данные относятся к весовым частям соответствующих компонентов композиций.

Пример 1. Краска на основе силиконовой смолы для внутренних работ

Вода	-	35,7
изотиазолинон	микробиоцид	0,4
соли полиакриловой кислоты или фосфатные сложные эфиры и тетракалийпирофосфат	диспергатор	0,9
минеральное масло	пеногаситель	0,4
целлюлозный загуститель	загуститель	0,6
полисилоксан	гидрофобизация	1,0
эмульсия силиконовой смолы	вяжущее	4,0
диоксид титана	белый пигмент	13,0
фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
силикат	наполнитель	10,0
каолин	наполнитель	9,0
стирол/акрилат	вяжущее	15,0

Пример 2. Силикатная краска для внутренних работ

вода	-	26,6
простой эфир целлюлозы и полисахариды	загуститель	0,4
тетраалкилалкилендиамин	стабилизатор для жидкого стекла	0,2
полиакрилат с солью натрия	диспергатор	0,1
калийное жидкое стекло	вяжущее	14,0
калийметилсиликонат	гидрофобизация	1,0
фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
диоксид титана	белый пигмент	22,0
каолин	наполнитель	10,0
силикат	наполнитель	7,0
полисилоксановый сополимер	пеногаситель	0,2
стирол/акрилат	вяжущее	8,5

Пример 3. Силикатная/силиконовая краска для внутренних работ

Вода	-	26,5
простой эфир целлюлозы и полисахариды	загуститель	0,4
тетраалкилалкилендиамин	стабилизатор для жидкого стекла	0,2
полиакрилат с солью натрия	диспергатор	0,1

	эмульсия силиконовой смолы	вяжущее	4,3
	калийное жидкое стекло	вяжущее	14,0
	калийметилсиликонат	гидрофобизация	1,0
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
5	диоксид титана	белый пигмент	22,0
	каолин	наполнитель	10,0
	силикат	наполнитель	7,0
	полисилоксановый сополимер	пеногаситель	0,2
	стирол/акрилат	вяжущее	4,3

10 **Пример 4. Силиконовая штукатурка для внутренних работ**

	Вода	-	13,8
	полисахарид и целлюлоза	загуститель	0,5
	соль полиакриловой кислоты	диспергатор	0,1
15	эмульсия силиконовой смолы	вяжущее	3,0
	диоксид титана	белый пигмент	0,8
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
	сополимер винилацетата и этилена	вяжущее	3,0
	силикат	наполнитель	1,4
20	карбонат кальция	наполнитель	25,9
	кизельгур	наполнитель	2,9
	изотиазолинон	микробиоцид	0,2
	дисперсия воска	гидрофобизация	0,4
	карбонат кальция	структурирующий песок	38,0

25 **Пример 5. Силикатная штукатурка для внутренних работ**

	Вода	-	24,5
	простой эфир целлюлозы	загуститель	0,2
	гидроксид калия	регулятор pH	0,1
30	кремневая кислота	пеногаситель	0,1
	соль натрия	диспергатор	0,4
	гидроксид кальция	вяжущее	8,0
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
	диоксид титана	белый пигмент	3,0
35	целлюлоза	наполнитель	1,0
	тройной сополимер этилена и винилового эфира	вяжущее	2,9
	льняное масло - полимеризованное льняное масло	вяжущее	0,4
	диоксид кремния	наполнитель	9,4
	карбонат кальция	структурирующий песок	40,0

40 **Пример 6. Краска на основе силиконовой смолы для наружных работ**

	вода	-	31,0
	соли полиакриловой кислоты и полифосфат натрия	диспергатор	0,4
	изотиазолинон	микробиоцид	1,2
45	целлюлоза	загуститель	0,3
	силоксан	пеногаситель	0,3
	сложный эфир дикарбоновой кислоты	пленкообразующее вспомогательное средство	1,0
	эмульсия силиконовой смолы	вяжущее	9,3
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,0
50	диоксид титана	белый пигмент	12,0
	карбонат кальция	наполнитель	17,7
	алюмосиликат магния	наполнитель	12,0
	каустик	регулятор pH	0,1
	стирол/акрилат	вяжущее	9,5

полиуретан	загуститель	0,2
------------	-------------	-----

Пример 7. Силикатная краска для наружных работ

5	Вода	-	18,0
	простой эфир целлюлозы, сахарады и акрилаты	загуститель	0,7
	тетраалкилалкилендиамин	стабилизатор для жидкого стекла	0,3
	поликарбоновая кислота и аммониевое производное	диспергатор	0,2
	калийметилсиликонат и полисилоксан	гидрофобизация	1,0
10	калийное жидкое стекло	вяжущее	20,0
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,0
	диоксид титана	белый пигмент	12,0
	каолин	наполнитель	1,0
	кизельгур, силикат и диоксид кремния	наполнитель	12,0
	сульфат бария	наполнитель	20,0
15	растворитель	пленкообразующее вспомогательное средство	0,6
	стирол/акрилат	вяжущее	9,0
	силоксан	пеногаситель	0,2

Пример 8. Силикатная/силиконовая краска для наружных работ

20	Вода	-	18,0
	простой эфир целлюлозы, сахарады и акрилаты	загуститель	0,7
	тетраалкилалкилендиамин	стабилизатор для жидкого стекла	0,3
	поликарбоновая кислота и аммониевое производное	диспергатор	0,2
25	эмульсия силиконовой смолы	вяжущее	5,0
	калийметилсиликонат и полисилоксан	гидрофобизация	1,0
	калийное жидкое стекло	вяжущее	20,0
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,0
	диоксид титана	белый пигмент	12,0
	каолин	наполнитель	1,0
30	кизельгур, силикат и диоксид кремния	наполнитель	12,0
	сульфат бария	наполнитель	20,0
	растворитель	пленкообразующее вспомогательное средство	0,6
	стирол/акрилат	вяжущее	4,0
	силоксан	пеногаситель	0,2

Пример 9. Силиконовая штукатурка для наружных работ

35	Вода	-	11,8
	изотиазолинон	микробицид	0,8
	сахарид	загуститель	0,1
40	соль натрия	диспергатор	0,1
	эмульсия силиконовой смолы	вяжущее	2,0
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,0
	диоксид титана	белый пигмент	1,6
	кизельгур, силикат и диоксид кремния	наполнитель	3,8
45	гидроксид алюминия	наполнитель	8,8
	целлюлоза	наполнитель	0,7
	карбонат кальция	наполнитель	10,6
	растворитель	пленкообразующее вспомогательное средство	0,8
	стирол/акрилат	вяжущее	6,0
50	тройной сополимер этилена и винилового эфира	вяжущее	5,5
	тетракалийпирофосфат	диспергатор	0,3
	минеральное масло	пеногаситель	0,1
	карбонат кальция	структурирующий песок	42,0

Пример 10. Силикатная штукатурка для наружных работ

	Вода	-	7,2
	полисахарид	загуститель	0,1
5	тетраалкилалкилендиамин	стабилизатор для жидкого стекла	0,3
	калийное жидкое стекло	вяжущее	4,1
	калийметилсиликат	гидрофобизация	0,3
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,0
	диоксид титана	белый пигмент	1,8
10	кизельгур и силикат	наполнитель	2,8
	карбонат кальция	наполнитель	32,0
	полиакрилонитрил	наполнитель	0,3
	минеральные волокна	наполнитель	0,5
	стирол/акрилат	вяжущее	8,3
15	растворитель	пленкообразующее вспомогательное средство	0,2
	изотиазолинон	микробицид	0,3
	суспензия жирного спирта	замедлитель высыхания	0,5
	кремневая кислота	матирующее средство	1,3
	карбонат кальция	структурирующий песок	35,0

Пример 11. Дисперсионный лак для наружных работ

	Вода	-	14,0
	анионные соли	диспергатор	0,2
	минеральное масло	пеногаситель	0,3
25	растворитель	пленкообразующее вспомогательное средство	5,0
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,0
	диоксид титана	белый пигмент	20,0
	силикат	наполнитель	3,0
	чистый акрилат	вяжущее	50,0
	гидроксид калия	регулятор pH	0,2
30	акриловая кислота	загуститель	2,0
	изотиазолинон	микробицид	0,3

Пример 12. Глазурь для бетона для наружных работ

35	Вода	-	23,0
	анионные соли	диспергатор	0,5
	простой эфир целлюлозы	загуститель	0,2
	минеральное масло	пеногаситель	0,3
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,0
40	диоксид титана	белый пигмент	1,5
	кизельгур	наполнитель	2,0
	карбонат кальция	наполнитель	27,0
	растворитель	пленкообразующее вспомогательное средство	4,0
	стирол/акрилат	вяжущее	35,0
	акриловая кислота	загуститель	1,0
45	изотиазолинон	микробицид	0,5

Пример 13. Известковая штукатурка для наружных работ

50	Вода	-	23,50
	простой эфир целлюлозы	загуститель	0,20
	калийный щелок	регулятор pH	0,10
	минеральное масло	пеногаситель	0,10
	соль полиакриловой кислоты	диспергатор	0,40
	целлюлозные волокна	наполнитель	1,00

	диоксид титана	белый пигмент	3,00
	гидроксид кальция (известь)	вяжущее	8,00
	винилхлорид-этилен-виниловый эфир	вяжущее	2,90
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,00
5	льняное масло - полимеризованное льняное масло	вяжущее	0,40
	силикат	наполнитель	2,00
	кварцевый песок	наполнитель	13,40
	карбонат кальция	структурирующий песок	40,00

Пример 14. Известковая штукатурка для внутренних работ

	Вода	-	23,5
	простой эфир целлюлозы	загуститель	0,2
	калийный щелок	регулятор pH	0,1
	минеральное масло	пеногаситель	0,1
15	соль полиакриловой кислоты	диспергатор	0,4
	целлюлозные волокна	наполнитель	1,0
	диоксид титана	белый пигмент	3,0
	гидроксид кальция (известь)	вяжущее	8,0
	винилхлорид-этилен-виниловый эфир	вяжущее	2,9
20	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
	льняное масло - полимеризованное льняное масло	вяжущее	0,4
	силикат	наполнитель	2,0
	кварцевый песок	наполнитель	13,4
	карбонат кальция	структурирующий песок	35,0

Пример 15. Цементная штукатурка для наружных работ

	мраморная мука	наполнитель	24,0
	карбонат кальция	структурирующий песок	33,0
	карбонат кальция	наполнитель	4,0
30	кварцевый песок	наполнитель	12,0
	волокно	наполнитель	0,5
	простой эфир целлюлозы	загуститель	0,3
	силикат	наполнитель	0,5
	сульфат кальция	наполнитель	0,2
35	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	5,0
	Олеат	гидрофобизация	0,3
	Белый цемент	вяжущее	13,2
	гидроксид кальция	вяжущее	7,0

Пример 16. Цементная штукатурка для внутренних работ

	мраморная мука	наполнитель	24,0
	карбонат кальция	структурирующий песок	28,0
	карбонат кальция	наполнитель	4,0
	кварцевый песок	наполнитель	12,0
45	волокно	наполнитель	0,5
	простой эфир целлюлозы	загуститель	0,3
	силикат	наполнитель	0,5
	сульфат кальция	наполнитель	0,2
	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
50	Олеат	гидрофобизация	0,3
	Белый цемент	вяжущее	13,2
	гидроксид кальция	вяжущее	7,0

Пример 17. Гипсовая штукатурка для внутренних работ

	гипс (сульфат кальция)	вяжущее	24,0
	каменная мука (например, мраморная)	наполнитель	29,6
	простой эфир целлюлозы/крахмала	загуститель	0,3
5	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
	карбонат кальция	структурирующий песок	35,0
	стирол/акрилат	вяжущее	1,0
	винная кислота	замедлитель	0,1

Пример 18. Гипсовая/известковая штукатурка для внутренних работ

	гипс (сульфат кальция)	вяжущее	4,0
	гидрат белой извести	вяжущее	10,0
	каменная мука (например, мраморная)	наполнитель	28,7
	сложный эфир целлюлозы/крахмала	загуститель	0,7
15	фотокаталитический диоксид титана	пигмент	10,0
	карбонат кальция	структурирующий песок	45,0
	стирол/акрилат	вяжущее	1,5
	винная кислота	замедлитель	0,1

Композиция согласно изобретению может применяться в покрытиях любого рода, как, например, краски, штукатурки, лаки и глазури. Она может наноситься на новые и старые строительные основы для покрытий внутри и снаружи помещений, как, например, каменные стены, оштукатуренные поверхности, краски, обои, деревянные, металлические, стеклянные и керамические поверхности, теплоизоляционные композитные системы, навесные элементы фасадов и т.п.

Далее отдельно дается пояснение относительно фотокаталитически действующего средства в форме $\nu\text{P-TiO}_2$, которое может с особым преимуществом применяться при получении композиций согласно изобретению.

Фотокаталитически действующее средство в форме $\nu\text{P-TiO}_2$, с особым преимуществом применяемое в рамках изобретения, имеет более высокую фотокаталитическую эффективность, чем описанные в уровне техники типы. Мерой фотокаталитической эффективности (далее называемой "фотоактивностью") служит разложение 4-хлорфенола определенным количеством $\nu\text{P-TiO}_2$ при 120-минутном облучении светом с длиной волны ≥ 455 нм. Метод измерений подробно описан ниже. В указанных условиях измерения фотоактивность $\nu\text{P-TiO}_2$ согласно изобретению составляет по меньшей мере 20%, предпочтительно по меньшей мере 40%, в частности по меньшей мере 50%.

Содержание серы и/или углерода находится в диапазоне от 0,05 до 4 мас.% от TiO_2 , предпочтительно от 0,05 до 2,0 мас.%, особенно предпочтительно, от 0,3 до 1,5 мас.%. Наилучшие результаты получаются при содержании углерода от 0,4 до 0,8 мас.%.

Частицы диоксида титана содержат углерод только в поверхностном слое и поэтому далее называются "углерод-модифицированными" в отличие от объемно легированного диоксида титана, получаемого согласно Sakthivel и Kisch (2003). Углерод или углеродные соединения в $\nu\text{P-TiO}_2$ согласно изобретению предположительно являются в первую очередь ковалентно связанными через кислород с поверхностью TiO_2 и могут быть удалены щелочами.

Фотокатализатор может дополнительно или альтернативно содержать азот и/или серу.

Применяемый для получения композиций согласно изобретению $\nu\text{P-TiO}_2$

поглощает, в отличие от немодифицированного TiO_2 , видимый свет с длиной волны $\lambda \geq 400$ нм. При этом пропорциональная оптической плотности функция Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$ при 500 нм составляет примерно 50%, а при 600 нм примерно 20% от этой величины при 400 нм.

Спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применяемого согласно изобретению $\nu\text{lp-TiO}_2$, измеренный при температуре 5К, отличается сильным сигналом при значениях g от 2,002 до 2,004, в частности 2,003. В диапазоне значений g от 1,97 до 2,05 не возникает никаких других сигналов. Интенсивность сигнала при g примерно 2,003 при облучении светом с длиной волны $\lambda \geq 380$ нм (не-УФ 100 Вт галогеновая лампа, люминесцентный фильтр KG5) усиливается по сравнению с измерением в темноте.

Рентгенофотоэлектронный спектр (РФЭС) $\nu\text{lp-TiO}_2$ согласно изобретению отличается появлением сильной полосы поглощения при энергии связи 285,6 эВ по отношению к O1s-полосе при 530 эВ.

Отличительным, кроме того, является то, что $\nu\text{lp-TiO}_2$, в отличие от фотокатализатора согласно Sakthivel и Kisch (2003), ни в рентгенофотоэлектронном спектре (РФЭС), ни в инфракрасном спектре не имеет карбонатных полос.

При облучении видимым светом $\nu\text{lp-TiO}_2$ имеет краевой угол смачивания водой примерно 8° , в то время как немодифицированный TiO_2 имеет краевой угол примерно 21° .

Применяемый согласно изобретению фотокатализатор делает возможным разложение вредных веществ не только искусственным видимым светом, но также рассеянным дневным светом во внутренних помещениях. Он может использоваться для разрушения загрязнений воздуха, которые вступают в контакт с композицией согласно изобретению.

Фотокатализатор может найти применение в покрытиях для внутренних и наружных работ, как, например, краски, штукатурки, лаки и глазури для нанесения на каменные стены, оштукатуренные поверхности, краску, обои и деревянные, металлические, стеклянные или керамические поверхности или на элементы конструкций, как, например, теплоизоляционные композитные системы и навесные элементы фасадов, а также в дорожных покрытиях и в синтетических материалах, синтетических пленках, волокнах и для бумаги. Фотокатализатор может, кроме того, применяться при изготовлении сборных железобетонных изделий, бетонных мостовых камней, кровельной черепицы, керамики, кафельной плитки, обоев, тканей, панелей и облицовочных элементов для перекрытий и стен снаружи и во внутренних помещениях.

Благодаря индуцированному светом повышению гидрофильности поверхности TiO_2 появляются дополнительные возможности применения в строительной индустрии.

Далее изобретение более подробно описано с привлечением фигур 1-12.

Фиг.1 показывает пропорциональную относительной оптической плотности функцию Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$ (в произвольных единицах) для немодифицированного TiO_2 и TiO_2 , модифицированного С ($\nu\text{lp-TiO}_2$) как функцию длины волны; можно видеть, что $\nu\text{lp-TiO}_2$, в отличие от немодифицированного диоксида титана, поглощает в области видимого спектра. $F(R_\infty)$ при 500 нм составляет примерно 50% и при 600 нм примерно 20% от значения при 400 нм.

Фиг.2 показывает спектры электронного резонанса (ЭПР) применяемого в рамках

изобретения vlp-TiO₂ (спектр А) и TiO₂, полученного согласно Sakthivel и Kisch (спектр В), снятые в темноте при температуре 5 К. Спектр А имеет только один значимый сигнал при значении g 2,003. Спектр В дополнительно к основному сигналу при g примерно 2,003 имеет еще три сигнала в области g-факторов от 1,97 до 2,05.

Фиг.3 включает рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) vlp-TiO₂ согласно изобретению (спектр А) и уже известного, осажденного из тетрахлорида титана тетрабутиламмонийхлоридом, TiO₂ согласно Sakthivel и Kisch (спектр В). Спектр vlp-TiO₂ имеет выраженный C1s-сигнал при энергии связи 285,6 эВ по отношению к O1s-полосе поглощения при 530 эВ, что указывает на элементарный углерод. Спектр В, напротив, обнаруживает C1s-сигналы элементарного углерода при энергии связи 284,5 эВ, а также дополнительно полосы при 289,4 и 294,8 эВ, которые указывают на карбонат. Соответствующие ИК-спектры также имеют типичные карбонатные полосы при 1738, 1096 и 798 см⁻¹.

Фиг.4 иллюстрирует фотокаталитическую эффективность vlp-TiO₂ по сравнению с немодифицированным TiO₂ при разложении 4-хлорфенола (в виде 2,5·10⁻⁴ мольного водного раствора) искусственным видимым светом ($\lambda \geq 455$ нм). Показано уменьшение полного количества органического углерода (ТОС_t) в растворе по отношению к начальному значению (ТОС₀). С vlp-TiO₂ полное разложение происходит через три часа.

Фиг.5 иллюстрирует фотокаталитическую эффективность vlp-TiO₂ по сравнению с немодифицированным TiO₂ в разложении 4-хлорфенола (в виде 2,5·10⁻⁴ мольного водного раствора) рассеянным дневным светом во внутреннем помещении. Показано уменьшение полного содержания органического углерода (ТОС_t) в растворе по отношению к начальному значению (ТОС₀). Даже при рассеянном дневном свете низкой интенсивности (от 7 до 10 Вт/м² в диапазоне от 400 до 1200 нм) vlp-TiO₂ вызывает 80%-ное разложение в течение шести часов. Даже при рассеянном дневном свете очень низкой интенсивности (от 1,6 до < 1 Вт/м²) vlp-TiO₂, в отличие от стандартных TiO₂-фотокатализаторов (Degussa P25, Kemira UV-Titan, Sachtleben Hombikat, Тауса МТ-100SA), еще обнаруживает значительную фотоактивность. Измерение скорости разложения водного раствора 4-хлорфенола (2,5·10⁻⁴ моль) проводится, как описано выше.

а) Сила света: 1,6 Вт/м²; длительность: 12 ч

Катализатор	Поверхность по БЭТ	Скорость разложения
vlp-TiO ₂	170 м ² /г	16%
P25	50 м ² /г	4%
UV-Titan	20 м ² /г	5%
Hombikat	240 м ² /г	9%
MT-100SA	50 м ² /г	5%

б) Сила света: < 1 Вт/м²; длительность: 24 ч

Катализатор	Поверхность по БЭТ	Скорость разложения
vlp-TiO ₂	170 м ² /г	18%
Hombikat	240 м ² /г	3%

Фиг.6 показывает фотокаталитическую эффективность $\nu\text{lp-TiO}_2$ по сравнению с немодифицированным TiO_2 в разложении бензола (5 об.%), ацетальдегида (2 об.%) и монооксида углерода (5 об.%) рассеянным дневным светом во внутреннем помещении. Реакционным сосудом служит 1-литровая круглая колба, снабженная бумажным рукавным фильтром ($d = 15$ см), покрытым 12 мг диоксида титана. Показано уменьшение полного содержания органического углерода (TOC_t) в атмосфере по отношению к начальному значению (TOC_0). Кривые показывают разложение бензола, ацетальдегида или монооксида углерода посредством $\nu\text{lp-TiO}_2$ согласно изобретению, а также разложение ацетальдегида немодифицированным диоксидом титана.

Фиг.7 показывает рентгеновскую дифрактограмму порошка $\nu\text{lp-TiO}_2$, которая обнаруживает только отражение, соответствующее анатазу. Измеренный по методу Шерера размер кристаллов составляет при этом 10 нм.

Фиг.8 показывает полученный с помощью электронного микроскопа высокого разрешения (ЭМВР) снимок $\nu\text{lp-TiO}_2$ с рядами узлов решеток кристаллитов. Размер кристаллитов можно оценить по порядку величины в 10 нм.

Фиг.9 дает распределение углерода по глубине в $\nu\text{lp-TiO}_2$, показанное как отношение C/Ti . Оно было определено с помощью ионной бомбардировки (Ar^+) и ЭСХЛ-анализом. Указанное время бомбардировки $5 \cdot 10^3$ секунд соответствует глубине примерно 5 нм.

Фиг.12 показывает функцию Кубелки-Мунка для композиций согласно изобретению с различными вяжущими в сравнении с функцией Кубелки-Мунка для фотокаталитически действующего средства.

Один способ, который может применяться для получения фотокаталитически действующего средства, применимого в рамках изобретения, исходит из титанового соединения, называемого далее исходным титановым соединением, которое находится в виде аморфного, частично кристаллического или кристаллического оксида титана, или содержащего воду оксида титана, и/или гидрата титана, и/или оксигидрата титана.

Исходное титановое соединение может, например, быть образовано при получении диоксида титана или по сульфатному способу, или по хлоридному способу. Гидрат титана, или оксигидрат титана, или метатитановая кислота осаждаются, например, при гидролизе титанилсульфата или титанилхлорида.

Исходное титановое соединение может находиться в виде мелкозернистого твердого вещества или в суспензии с соответствующей долей твердой фазы по меньшей мере 15 мас.%, причем удельная поверхность по БЭТ твердого вещества составляет по меньшей мере $50 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно примерно от 150 до $350 \text{ м}^2/\text{г}$, в частности от 150 до $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для переноса способа в промышленность по экономическим причинам в качестве исходного титанового соединения предпочтителен гидрат титана из сульфатного процесса. Этот гидрат титана сначала предпочтительно избавляют от возможной серной кислоты путем нейтрализации и промывки, так что доля сульфата в твердой фазе, рассчитанная на SO_3 , после сушки составляет < 1 мас.%.

Углеродсодержащее вещество, применимое для получения фотокаталитически действующего средства, используемого с большой выгодой в рамках изобретения, имеет температуру разложения самое большее 400°C , лучше $< 350^\circ\text{C}$, предпочтительно $< 300^\circ\text{C}$. Подходящими показали себя такие углеродсодержащие вещества, как, например, древесина, сажа или активированный уголь, в частности, такие

органические углеродные соединения, как углеводороды с по меньшей мере одной функциональной группой. Функциональная группа может состоять из OH, CHO, COOH, NHO_x , SH_x , COOR, причем R является алкильным или арильным остатком.

5 Пригодны, например, янтарная кислота, глицерин или этиленгликоль. Могут использоваться также сахар или другие углеводы, а также гидроксиды ор-
ганоаммония, в частности, тетраалкиламмония. Подходят также смеси указанных соединений. Предпочтительно применяются водорастворимые полиспирты с
10 отношением углерод/кислород от примерно 0,7 до 1,5, предпочтительно примерно 1, в частности пентаэритрит. Углеродное соединение может использоваться в виде
твердого вещества, раствора или суспензии.

Органическое углеродное соединение должно иметь как можно более высокое
15 сродство к поверхности исходного титанового соединения, чтобы можно было войти с ним в надежный контакт.

Исходное титановое соединение хорошо перемешивают с органическим
углеродным соединением так, чтобы произошло распределение углеродного
соединения по поверхности исходного титанового соединения. Органическое
20 углеродное соединение может при этом находиться на поверхности исходного титанового соединения физически сорбированным или хемосорбированным.
Покрытие поверхности исходного титанового соединения может происходить путем
растворения углеродного соединения в суспензии исходного титанового соединения
или путем смешения суспензии углеродного соединения с суспензией исходного
25 титанового соединения. Возможно также интенсивное перемешивание углеродного соединения с высушенным до этого порошкообразным исходным титановым
соединением. В случае применения гидрата титана углеродное соединение может
также альтернативно примешиваться в гидролизуемый раствор уже при получении
гидрата титана. В готовой смеси исходного титанового соединения и углеродного
30 соединения количество углеродного соединения в расчете на исходное титановое
соединение (как твердой фазы) составляет от 1 до 40 мас. %.

Если готовая смесь находится в виде суспензии, она может быть высушена перед
дальнейшей обработкой до порошкообразного твердого вещества. Для этого
35 предлагаются известные способы, такие как струйная сушка или сушка в кипящем
слое.

Готовую и при необходимости высушенную смесь подвергают термической
обработке при температурах максимум 400°C. Термическую обработку проводят в
окислительной атмосфере, предпочтительно на воздухе или в смеси кислород-воздух.
40 При этом дело доходит до разложения органического углеродного соединения на поверхности исходного титанового соединения и выделения H_2O , CO_2 и CO. Хотя
термическую обработку можно осуществить также не непрерывно - в периодическом
режиме, например, в стандартной лабораторной печи, по экономическим причинам
предпочтителен непрерывный процесс, в котором можно реализовать определенный
45 профиль температуры. В качестве непрерывного способа годятся любые способы, при
которых можно реализовать соответствующий температурный профиль и
необходимое время пребывания. Особенно подходящими агрегатами являются
вращающиеся трубчатые печи прямого и косвенного нагрева. Могут применяться
50 также работающие в непрерывном режиме реакторы с псевдоожиженным слоем,
сушилки с псевдоожиженным слоем и обогреваемые лемеховые смесители. Три
вышеупомянутых агрегата могут эксплуатироваться также в периодическом режиме.

Термическую обработку предпочтительно проводят так, чтобы образовался

продукт ($\nu\text{P-TiO}_2$) с содержанием углерода от 0,05 до 4,0 мас.%, предпочтительно, от 0,05 до 2,0 мас.%, особенно предпочтительно от 0,3 до 1,5 мас.%, в частности от 0,4 до 0,8 мас.%. В ходе термической обработки происходит изменение цвета с белого на коричневым и затем на бежевый. Конечный продукт отличается окрашиванием от бежевого до светлого желтовато-коричневатого. Он характеризуется тем, что углерод может быть обнаружен в аморфных и поликристаллических зонах поверхностного слоя и даже на самой поверхности. Продукт является фотоактивным в видимом свете.

После термической обработки продукт деагломерируют известным способом, например, в штифтовой дробилке, струйной мельнице или в противоструйной мельнице. В случае порошкообразных предварительно высушенных смесей термическую обработку проводят по большей части с получением не содержащих агломератов продуктов, которые не требуют дополнительного измельчения. Достижимая мелкозернистость зависит от размера зерна исходного титанового соединения. Мелкозернистость или удельная поверхность продукта лишь незначительно ниже, но по порядку величины такая же, что и у исходного продукта. Желаемая мелкозернистость фотокатализатора зависит от области применения фотокатализатора. Обычно она лежит в том же диапазоне, что и у TiO_2 -пигментов, но может также быть выше или ниже. Удельная поверхность по БЭТ составляет от 100 до 250 $\text{м}^2/\text{г}$, предпочтительно от 130 до 200 $\text{м}^2/\text{г}$, в частности от 130 до 170 $\text{м}^2/\text{г}$.

Фотокаталитически действующее средство, применимое в рамках изобретения, более точно описывается на следующих примерах, однако объем изобретения не должен ими ограничиваться.

Пример 1

Водную пасту оксигидрата титана (твердое вещество - 35 мас.%), полученную по сульфатному способу, разбавляют дистиллированной водой при комнатной температуре до такой степени, чтобы образовалась способная к перемешиванию суспензия. Содержание твердой фазы составляет от 20 до 25%. Добавляется столько раствора NaOH (36 мас.%), чтобы установилось значение pH от 6,0 до 7,0. Затем суспензию фильтруют и промывают дистиллированной водой, пока остаток SO_3 , измеренный в высушенном состоянии, не будет составлять менее 1 мас.%.

Затем нейтрализованный и промытый таким путем оксигидрат титана снова разбавляют дистиллированной водой с получением способной перемешиваться суспензии (доля твердой фазы 25%) и добавляют 12 мас.% янтарной кислоты в расчете на твердую фазу. Янтарная кислота добавляется в суспензию в виде твердого вещества, и суспензию перемешивают до тех пор, пока янтарная кислота полностью не растворится. Для улучшения растворимости янтарной кислоты суспензию нагревают примерно до 60°C. Приготовленную таким путем суспензию сушат при перемешивании под действием испарителя поверхностного типа (источник ИК-излучения) до тех пор, пока из суспензии не образуется пастообразная масса. Затем пастообразную массу сушат в лабораторном сушильном шкафу при 150°C до тех пор, пока доля твердой фазы не составит > 98%.

300 г высушенной смеси оксигидрат титана/янтарная кислота тонко измельчают (например, ступкой и просеиванием) и полученный порошок устанавливают в кварцевой чаше с крышкой в лабораторную печь при 290°C. Через 1-2 часа кварцевую чашку вынимают и порошок снова перемешивают. После 13-15 часов пребывания в лабораторной печи цвет порошка меняется с начального желтоватого через серо-черный на желтовато-коричневый. Термическую обработку $\nu\text{P-TiO}_2$

заканчивают, когда содержание углерода с начальных 5-5,5 мас.% понизится до примерно 0,65-0,80 мас.%.

Затем фотокатализатор деагломерируют и анализируют на содержание углерода, оптические свойства, поверхность по БЭТ и фотоактивность.

5 Пример 2

Действия, аналогичные действиям в примере 1, с тем отличием, что в суспензию оксигидрата титана добавляют 12 мас.% пентаэритрита в виде твердого вещества.

10 Пример 3

Действия, аналогичные действиям в примере 2, с тем отличием, что в суспензию оксигидрата титана добавляют 5 мас.% пентаэритрита в виде твердого вещества.

Пример 4

15 Суспензию оксигидрат титана/пентаэритрит получают, как описано в примере 1, с использованием 5 мас.% пентаэритрита. В отличие от примера 1 термическую обработку полученной таким путем суспензии проводят в работающей непрерывно вращающейся трубчатой печи следующим образом.

20 Вращающаяся трубчатая печь работает по методу противотока и напрямую нагревается газовой горелкой. Открытое пламя газовой горелки закрыто жаровой трубой и, таким образом, лишено возможности прямого контакта с продуктом ($\nu\text{P-TiO}_2$). Нагреваемая длина печи составляет 7 м, диаметр в свету 0,3 м. Суспензию на входе печи тонко распыляют. Подача суспензии составляет 40 кг/ч. Встраивание цепей на входе печи служит для хорошей турбулентности и, тем самым, для быстрой сушки и последующего измельчения высушенного материала. 25 Время прохождения через работающую непрерывно вращающуюся трубчатую печь составляет 1 час.

30 Температура печи в области выхода устанавливается количеством газа на горелке на 260°C. На выходе из печи $\nu\text{P-TiO}_2$ осаждается как тонкий порошок желтовато-коричневого цвета. Затем $\nu\text{P-TiO}_2$ деагломерируют в лабораторном смесителе (Braun, MX 2050) и анализируют на содержание углерода, оптические свойства, поверхность по БЭТ и фотоактивность.

Пример 5

35 Действия, аналогичные действиям в примере 4, с тем отличием, что температура печи в области выхода устанавливается количеством газа в горелке на 280°C.

Пример 6

40 Суспензию оксигидрат титана/пентаэритрит получают, как описано в примере 1, с использованием 5 мас.% пентаэритрита. В отличие от примера 1 суспензию предварительно высушивают в электрически обогреваемой печи до порошкообразного твердого вещества с остаточным содержанием влаги 22%. Термическую обработку подсушенного порошкообразного материала проводят в работающей непрерывно вращающейся трубчатой печи косвенного нагрева 45 следующим образом.

50 Вращающаяся трубчатая печь работает по методу противотока и нагревается электричеством в трех зонах. Общая обогреваемая длина печи составляет 2700 мм, диаметр в свету равен 390 мм. Порошкообразное твердое вещество подается на вход печи по шнековому дозатору. Встраивание цепей по всей длине вращающейся трубы служит для равномерного распределения в печи и предотвращает налипание к стенкам печи. Подача составляет 25 кг твердого вещества в час. Время прохождения через работающую в непрерывном режиме вращающуюся трубчатую печь составляет 0,5 часа. Температура печи в трех зонах нагрева регулируется электричеством.

Температура каждой из трех зон нагрева может устанавливаться индивидуально. На

выходе из печи $\nu\text{r-TiO}_2$ осаждается в виде тонкого порошка бежевой окраски. Затем $\nu\text{r-TiO}_2$ деагломерируют в лабораторном смесителе (Braun, MX 2050) и анализируют на содержание углерода, оптические свойства, поверхность по БЭТ и фотоактивность.

Сравнительный пример

TiO_2 -пигмент (анатаз) с поверхностью по БЭТ примерно $10 \text{ м}^2/\text{г}$ (торговое изделие Kronos 1000) смешивали, аналогично примеру 2, с 12% пентаэритрита и подвергали термической обработке.

Пример	Органика	Термическая обработка		Результаты анализа $\nu\text{r-TiO}_2$					Фотоактивность Разложение 4-CP через 120 мин(%)
		°C	Время (ч)	Содержание С %	PLV-тест			БЭТ $\text{м}^2/\text{г}$	
					L*	b*	a*		
1	янтарная кислота	290	13	0,79	85,4	9,85	1,63	164	48
2	пентаэритрит	290	28	0,75	86,9	10,08	1,53	158	50
3	пентаэритрит	290	10	0,76	83,7	10,03	1,59	140	63
4	пентаэритрит	260*	1**	0,92	85,1	11,7	1,2	152	58
5	пентаэритрит	280*	1**	0,50	85,8	9,4	2,2	160	68
6	пентаэритрит	300***	0,5**	0,78	83,0	11,0	2,6	167	86
Сравн. пример	пентаэритрит	290	42	0,82	74,7	9,12	2,50	11,6	<5

* Максимальная температура, измеренная на выходе вращающейся трубчатой печи.

** Время прохождения загружаемого материала через вращающуюся трубчатую печь.

*** Температура трех зон обогрева, измеренная в области нагревательных элементов.

В таблице сведены вместе результаты анализа и фотоактивность $\nu\text{r-TiO}_2$, применимого в рамках изобретения.

$\nu\text{r-TiO}_2$, полученный в виде гидрата титана (примеры 1-6), проявляет при хороших оптических свойствах (PLV-тест) отличную фотокаталитическую эффективность в диапазоне видимого спектра. Применение анатаз-пигмента вместо гидрата титана приводит к продукту без достойной упоминания фотоактивности (сравнительный пример).

Пример 7

5 г диоксида титана (торговое изделие TRONOX гидрат титана-0 фирмы Kerr-McGee Pigments GmbH) при комнатной температуре суспендировали в 20 мл дистиллированной воды, соединяли с 5 мл этиленгликоля (торговое изделие фирмы FLUKA AG) и обрабатывали 30 мин в ультразвуковой бане (Sonorex Super RK 106 фирмы Vandelin Electronic, Berlin; 35 кГц, эфф. ВЧ-мощность 120 Вт). После перемешивания в магнитной мешалке в течение ночи растворитель предпочтительно удаляли в вакууме, остаток сушили по меньшей мере 12 часов при температуре от 100 до 200°C, предпочтительно примерно 200°C, после этого грели в течение одного часа в закрытом сосуде при 300°C и затем выдерживали при этой температуре еще три часа. При этом наблюдалось изменение цвета порошка с белого через темно-коричневый на бежевый. Более длительный нагрев приводил к бесцветному, неактивному порошку. Элементный анализ продукта дал 2,58 мас.% углерода, 0,02 мас.% азота и 0,40 мас.% водорода. Немодифицированный TiO_2 содержит 0,07 мас.% С, 0,0 мас.% N и 0,0 мас.%

Н.

Пример 8

Для отделения поверхностного углеродного соединения 5 г $\nu\text{Pr-TiO}_2$ перемешивали в течение ночи в 100 мл 2 М раствора едкого натра (рН 12). Центрифугированием получали желто-коричневый экстракт и слегка окрашенный беловатый остаток, последний сушили при 100°C. Полученный так порошок при разложении 4-хлорфенола не обнаруживает никакой активности в видимом свете. Если порошок снова смешать с экстрактом и немного нагреть, предпочтительно до примерно 200°C, то он проявляет в реакции разложения такую же активность, что и необработанный (невыщелоченный) $\nu\text{Pr-TiO}_2$.

Пример 9

Для покрытия синтетической пленки порошок, полученный по примеру 6, суспендируют в ультразвуковой бане в жидкости, такой как метанол или этанол, и полученную суспензию с помощью пульверизатора наносят как можно более тонким слоем на пленку. После последующей сушки при 343К покрытие можно повторить до достижения желаемой толщины слоя.

Вместо синтетической пленки может использоваться другая подложка, как, например, бумага (смотри опыт в соответствии с фиг.6) или алюминий (смотри в разделе метод испытаний h: "покрытие окунанием").

Методы измеренийа) Определение оптических величин (PLV-тест)

Метод служит для определения оптических значений яркости L^* , оттенка a^* и оттенка b^* $\nu\text{Pr-TiO}_2$. Из предназначенного для тестирования $\nu\text{Pr-TiO}_2$ с помощью гидравлического маленького пресса фирмы MATRA, Франкфурт, в определенных условиях получали порошковое пресс-изделие. Затем с помощью трехцветного колориметра HUNTERLAB определяли значения яркости для порошкового пресс-изделия.

Перед получением пресс-изделия $\nu\text{Pr-TiO}_2$ размалывали. Для этого 100 г полученного $\nu\text{Pr-TiO}_2$ вводили в стандартный смеситель (производитель: Braun, модель 2050) и мололи 12 раз по 5 сек. Между каждым этапом измельчения смеситель открывали и порошок снова перемешивали. На опорную пластину с круглым углублением клали на обе стороны лист матовой белой бумаги и в углубление прессом вдавливали металлическое кольцо (высота 4 см, диаметр 2,4 см). Примерно 25 г размолотого $\nu\text{Pr-TiO}_2$ при легком встряхивании и постукивании вводили в металлическое кольцо. Усилием в 2-3 кН порошок спрессовывали. Процесс прессования повторяли второй раз до достижения желаемого рабочего давления 15 кН. Осторожным поворачиванием и вытягиванием металлического кольца его отделяли от опорной пластины. Бумагу между опорной пластиной и кольцом удаляли. В кольце теперь находилось пресс-изделие, которое использовалось для измерительного процесса на колориметре HUNTERLAB. Измеренные величины L^* , a^* , b^* считывались непосредственно с колориметра.

б) Определение фотоактивности (разложение вредных веществ)в искусственном видимом свете:

15 мг $\nu\text{Pr-TiO}_2$ диспергировали 10 минут в ультразвуковой бане в 15 мл раствора 4-хлорфенола ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль) и затем в охлажденной водой круглой кювете освещали на оптической скамье. Освещение для определения фотоактивности проводилось ксеноновой короткодуговой лампой Osram XBO 150 Вт, вставленной в фокусирующий

фонарь (АМКО мод. А1020, фокусное расстояние 30 см). Спектр этой лампы изображен на фиг.10. Реакции проводили в охлаждаемой водой круглой кювете емкостью 15 мл с внутренним диаметром 30 мм и толщиной слоя 20 мм. Реакционную суспензию можно было перемешивать установленным сбоку мотором для смешения и магнитной мешалкой. Круглая кювета изображена на фиг.11. Кювету устанавливали в фокусе лампы. Свет фокусировали так, чтобы облучался только реакционный объем кюветы. Все компоненты жестко закреплялись на оптической скамье. Для исключения УФ-облучения на траектории лучей был установлен кромочный фильтр (фирма Schott), который пропускает при $\lambda \geq 455$ нм. Для предотвращения возможного нагрева реакционного объема из-за освещения дополнительно на траектории лучей устанавливали ИК-фильтр. При этом речь идет о наполненном водой цилиндре (диаметр 6 см, длина 10 см).

Уменьшение концентрации 4-хлорфенола отслеживали с помощью УФ-спектроскопии ($\lambda = 224$ нм) или, в случае разложения (окисления), - по измерению полного содержания органического углерода (значения ТОС).

В рассеянном дневном свете во внутреннем помещении: 50 мг $\nu\text{Ir-TiO}_2$ диспергировали 10 минут в ультразвуковой бане в 50 мл раствора 4-хлорфенола ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль) и затем в колбе Эрлен-Мейера (100 мл) при перемешивании выставляли на дневной свет во внутреннем помещении.

Разложение газообразного ацетальдегида, паров бензола и монооксида углерода:

В насыщенный воздухом газообразный ацетальдегид (2 об.%) или в наполненную парами бензола (5 об.%) или монооксидом углерода круглую колбу (1 л) вводили два круглых фильтра (бумага, $d = 15$ см, 12 мг катализатора на фильтр), с двух сторон покрытых $\nu\text{Ir-TiO}_2$. Затем колбы в лаборатории выставляли на дневной свет и с помощью ИК-спектроскопии прослеживали уменьшение вредных веществ и образование диоксида углерода.

с) Определение содержания углерода

Определяли полное содержание органического углерода (ТОС) с помощью углеродного анализатора LECO C-200. Метод измерений основан на сжигании содержащихся в TiO_2 органических веществ в индукционной печи в атмосфере газообразного кислорода и последующем определении образующегося диоксида углерода посредством ИК-детектирования. Навеска TiO_2 составляет около 0,4 г.

д) Определение удельной поверхности по БЭТ (Брунауэр-Эмметт-Теллер)

Поверхность по БЭТ измеряли на приборе Tristar 3000 фирмы Micromeritics по статическому волюметрическому методу.

е) РФЭС-измерения

Для измерения энергий связи использовали прибор ЭСХЛ-спектрометр Phi 5600 (энергия прохождения 23,50 эВ; стандарт Al; 300,0 Вт; 45,0).

ф) ЭПР-измерения

Для измерения спектров электронного резонанса использовали спектрометр Bruker Elexus 580 диапазона X (9,5 ГГц). Образцы вакуумировали до давления 10^{-5} торр, наполняли гелием до давления 10^{-2} торр и затем расплавляли. Измерения проводились в следующих условиях.

Магнитное поле, модулированное частотой 100 Гц, РЧ-мощность: 0,0002 - 1 мВт. Поле: 3340 - 3500 Гаусс. Ширина полосы качания: 100 - 500 Гаусс. Время конверсии: 81,92 мс. Постоянная времени: 40,96 мс. Модифицированная амплитуда: 0,2 - 13 Гаусс. Температура: 5К. Значение g определялось с помощью зонда Холла.

g) Измерение отраженных рассеянных спектров (функция Кубелки-Мунка)

Спектры рассеянного отраженного света порошка измеряли UV/Vis-спектрометром Shimadzu UV-2401PC, который был выполнен с фотометрическим шаром Ульбрихта. В качестве стандарта белого служил сульфат бария, с которым порошок растирали перед измерениями в ступке. Функция Кубелки-Мунка пропорциональна оптической плотности.

h) Супергидрофильные свойства

Для измерения краевого угла смачивания водой $\nu\text{r-TiO}_2$ и

немодифицированный TiO_2 суспендировали в дистиллированной воде, методом "покрытие окунанием" наносили на алюминиевые пластины размером 5x5 см и обжигали в течение 1 час при 400°C. После выдерживания на дневном свете краевого угол, измеренный для немодифицированного диоксида титана, составлял 21°, в то время как для $\nu\text{r-TiO}_2$ - всего 8°. Краевой угол для непокрытой алюминиевой пластинки составлял 91°.

На фиг.12 приведена функция Кубелки-Мунка для композиций согласно изобретению в сравнении с функцией Кубелки-Мунка для фотокаталитически действующего средства, используемого для получения этих композиций. При этом линия а) показывает функцию Кубелки-Мунка фотокаталитически действующего средства. Линия б) представляет собой функцию Кубелки-Мунка для композиции со стирол-акрилатом (Alberdingk AS 6002) как вяжущим. Линия с) есть функция Кубелки-Мунка для композиции согласно изобретению с силиконовой смолой в качестве вяжущего. Линия d) относится к функции Кубелки-Мунка для композиции согласно изобретению с винилацетат-этиленом (Mowilith LDM 1871) в качестве вяжущего. Линия е) показывает функцию Кубелки-Мунка для композиции с сополимером стирола и бутилакрилата (Dilexo AS 151) в качестве вяжущего.

В композиции согласно изобретению доля вяжущего составляет от 2 до 60 мас.%, предпочтительно от 3 до 50 мас.%, в частности от 9 до 35 мас.%. Доля фотокаталитически действующего средства в композиции целесообразно составляет от 2 до 40 мас.%, предпочтительно от 2 до 20 мас.%, особенно предпочтительно от 4 до 15 мас.%, в частности от 5 до 10 мас.%. Было показано, что желаемый фотокаталитический эффект достижим уже в особенно удовлетворительной степени, если доля фотокаталитически действующего средства составляет 5 мас.% или более. Кроме того, было показано, что влияние фотокаталитически действующего средства на обычные свойства композиций согласно изобретению остается почти пренебрежимо малым, если доля фотокаталитически действующего средства составляет 10 мас.% или меньше.

Изобретение не ограничено примерами осуществления, поясненными с помощью чертежа. Напротив, подразумевается также использование композиций с вяжущими другого типа. Кроме того, в рамках изобретения для использования пригодны фотокаталитически действующие средства, легированные не только углеродом. Напротив, особенно выгодным в рамках изобретения оказалось, что могут также применяться фотокаталитически действующие средства, легированные серой.

Формула изобретения

1. Композиция для покрытия стен, фасадов или подобных поверхностей с, по меньшей мере, одним вяжущим, содержащим фотокаталитически действующее средство со значительным поглощением света при, по меньшей мере, одной длине волны поглощения в диапазоне от 380 до 500 нм, отличающаяся тем, что

фотокаталитически действующее средство содержит TiO_2 с легирующими добавками, в частности углерода и/или серы.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что отношение оптической плотности (функции Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$) фотокаталитически действующего средства к оптической плотности (функции Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$) вяжущего, при, по меньшей мере, одной длине волны поглощения в диапазоне от 380 до 500 нм составляет больше $6,25 \cdot 10^{-3}$, предпочтительно, больше $1 \cdot 10^{-2}$.

3. Композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что она содержит вяжущее, которое при, по меньшей мере, одной длине волны поглощения в диапазоне от 380 до 500 нм, в частности в диапазоне от 400 до 450 нм, имеет оптическую плотность (функция Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$) менее 0,8, в частности менее 0,5, а фотокаталитически действующее средство в равных по длине волны поглощения условиях измерения имеет оптическую плотность (функция Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$) более 0,005, в частности более 0,01, особенно предпочтительно 0,02 или больше.

4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что вяжущее содержит, по меньшей мере, один органический компонент и/или, по меньшей мере, один неорганический компонент.

5. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что диоксид титана находится, по существу, в анатазной фазе.

6. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержание серы и/или углерода в фотокаталитически действующем средстве составляет от 0,05 до 4 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 2 мас.%, особенно предпочтительно от 0,4 до 1,5 мас.%.

7. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что фотокаталитически действующее средство получено, по меньшей мере, частично путем смешения титансодержащего соединения, предпочтительно растворенного в растворителе, как например в воде, с органическим углеродным соединением и термической обработкой этой смеси при температуре 500°C или меньше, предпочтительно 400°C или меньше, особенно предпочтительно 300°C или меньше, и выше 150°C , в частности 200°C или выше.

8. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что фотокаталитически действующее средство имеет сильную полосу поглощения с энергией связи 285,6 эВ в рентгенофотоэлектронном спектре (РФЭС), по отношению к полосе 01 s при 530 эВ.

9. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит, по меньшей мере, один диспергатор, по меньшей мере, один загуститель, по меньшей мере, один пеногаситель, по меньшей мере, один пигмент, по меньшей мере, один наполнитель, по меньшей мере, один гидрофобизатор и/или, по меньшей мере, один микробицид.

10. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она имеет сверхкритический состав, при котором доля твердой фазы так согласована с долей жидкости, что полного смачивания твердого вещества не происходит.

11. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит, по меньшей мере, один адсорбент, как например активированный уголь, кремневая кислота, микрокремнезем, силикагели, цеолиты, бентониты, диатомовые земли, пеностекло.

12. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) фотокаталитически действующего средства, измеренном при температуре 5°K , в диапазоне значений g от 1,97 до 2,05 можно обнаружить всего один значимый сигнал.

13. Композиция по п.12, отличающаяся тем, что фотокаталитически действующее средство имеет, по меньшей мере, один сигнал в ЭПР-спектре при g от 2,002 до 2,004.

14. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что функция Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$, пропорциональная оптической плотности, для фотокаталитически действующего средства при 500 нм составляет примерно 50%, а при 600 нм примерно 20% от значения при 400 нм.

15. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что ее фотоактивность составляет, по меньшей мере, 20%, предпочтительно, по меньшей мере 40% и, в частности, по меньшей мере 50%.

16. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что содержание серы и/или углерода в фотокаталитически действующем средстве находится в диапазоне от 0,4 до 0,8 мас. %.

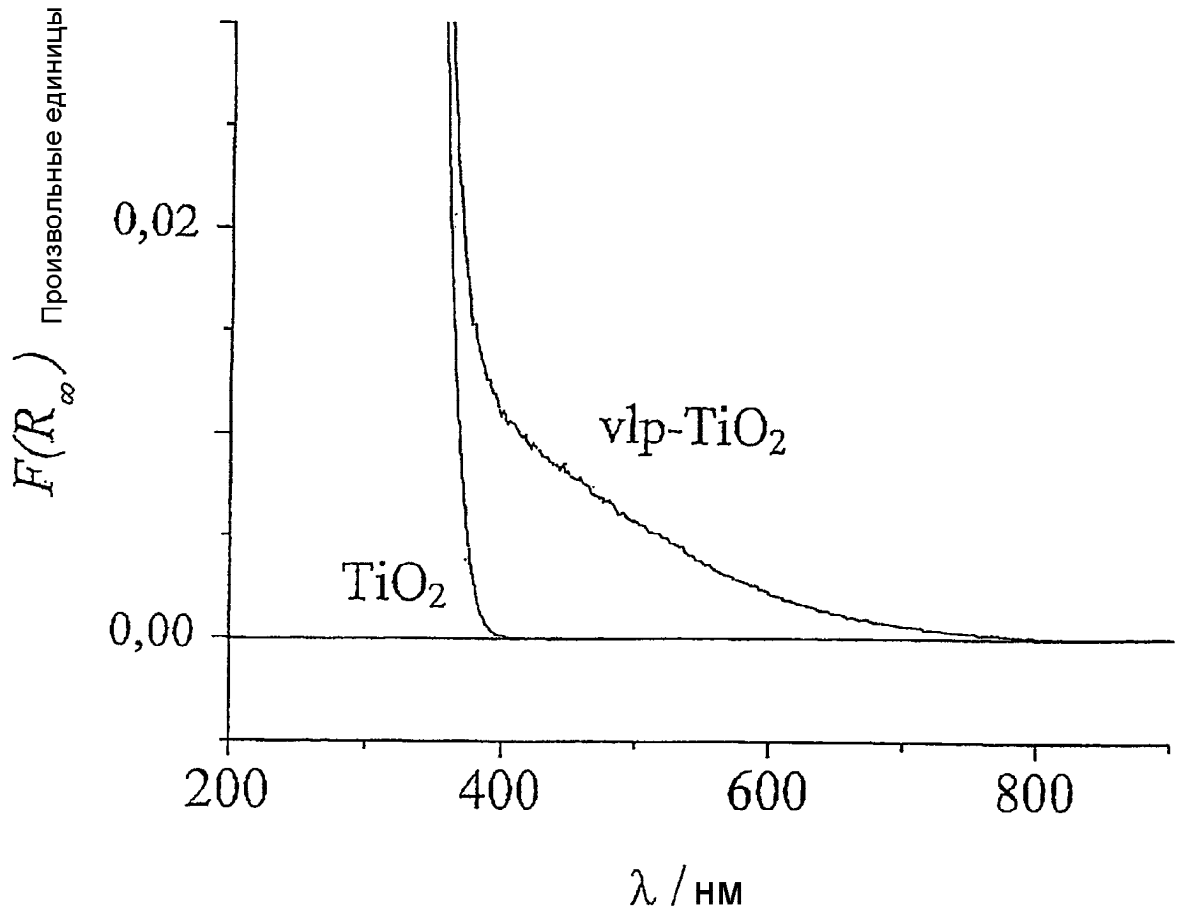
17. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что углерод и/или сера в фотокаталитически действующем средстве находятся по существу, в частности, только в поверхностном слое частиц диоксида титана.

18. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что фотокаталитически действующее средство ни в рентгенофотоэлектронном (РФЭС), ни в инфракрасном спектре не обнаруживает полосы карбоната.

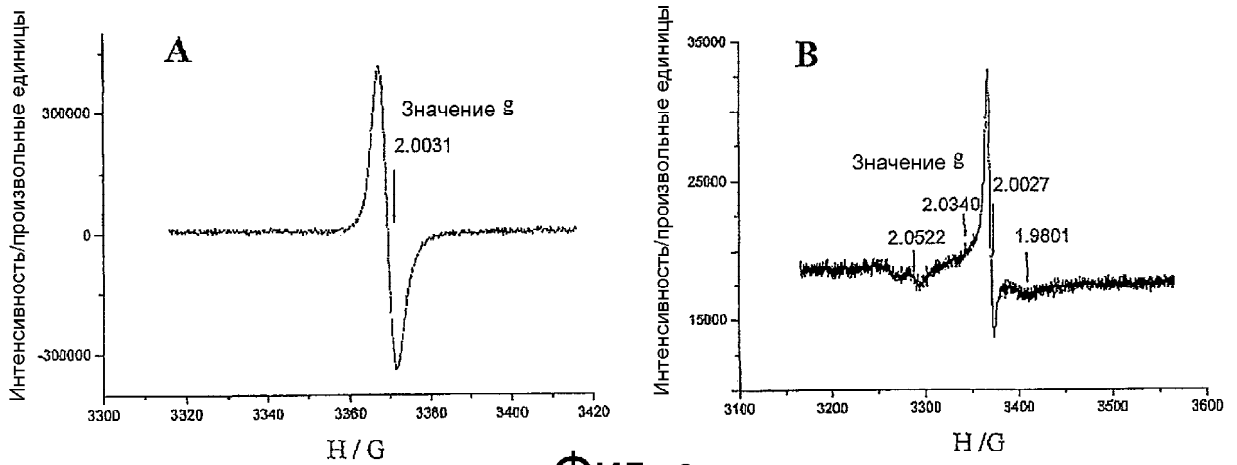
19. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что удельная поверхность по БЭТ фотокаталитически действующего средства составляет от 100 до 250 м²/г, предпочтительно от 130 до 200 м²/г, в частности от 130 до 170 м²/г.

20. Способ получения композиции для покрытия стен, фасадов или подобных поверхностей с, по меньшей мере, одним вяжущим по любому из пп.1-19, характеризующийся тем, что на первом этапе путем диспергирования фотокаталитически действующего средства в неорганическом вяжущем получают промежуточный продукт и этот промежуточный продукт на втором этапе смешивают с органическим вяжущим.

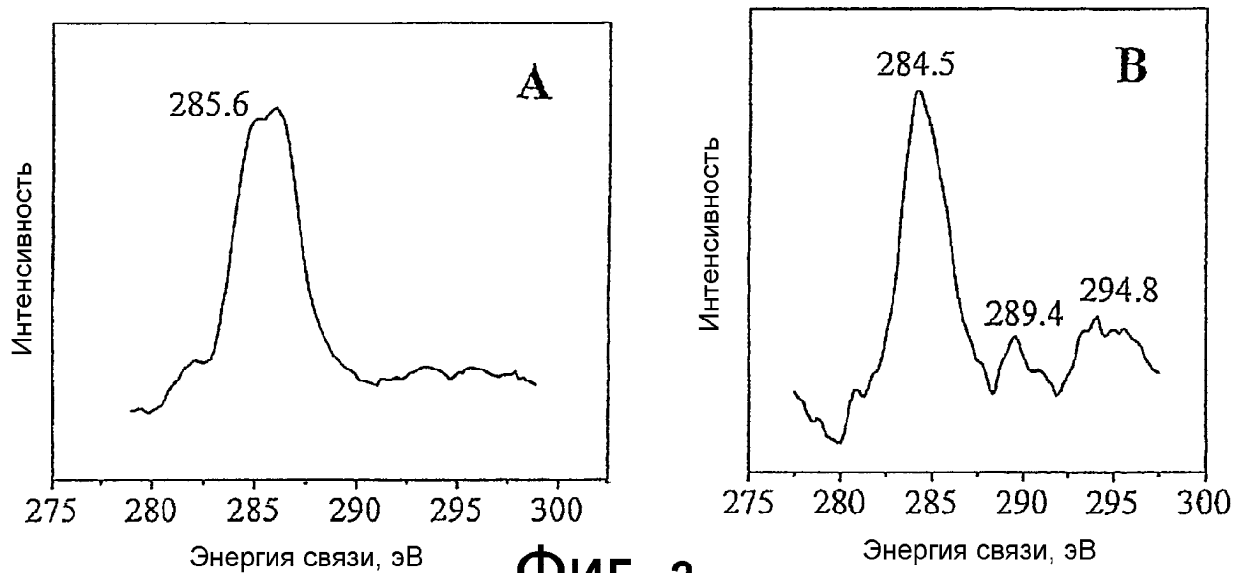
21. Применение композиции для покрытия стен, фасадов или подобных поверхностей с, по меньшей мере, одним вяжущим по любому из пп.1-19 в красках, штукатурках, лаках и/или глазури для нанесения на каменные стены, оштукатуренные поверхности, краску, обои, деревянные, металлические, стеклянные и/или керамические поверхности и/или теплоизоляционные композитные системы и/или навесные элементы фасадов снаружи и/или во внутренних помещениях.



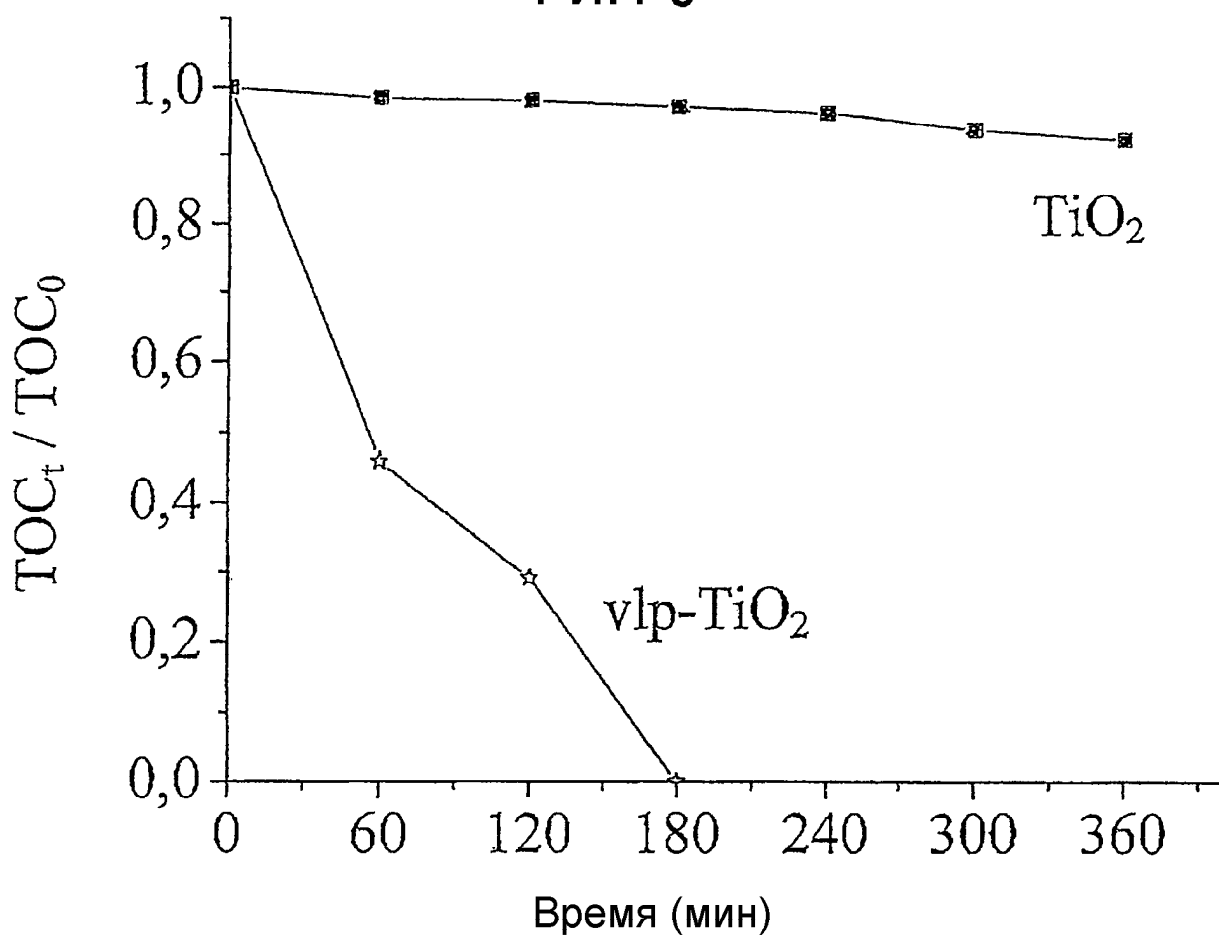
ФИГ. 1



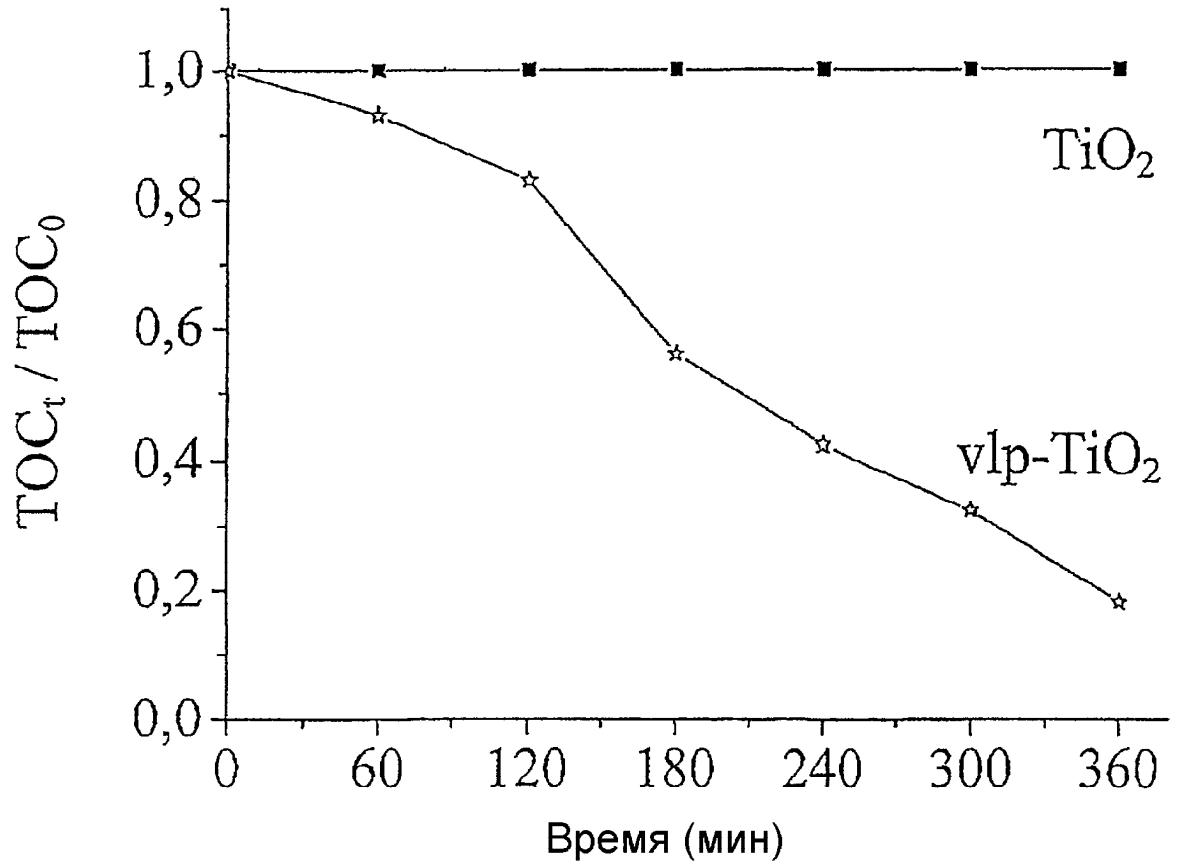
ФИГ. 2



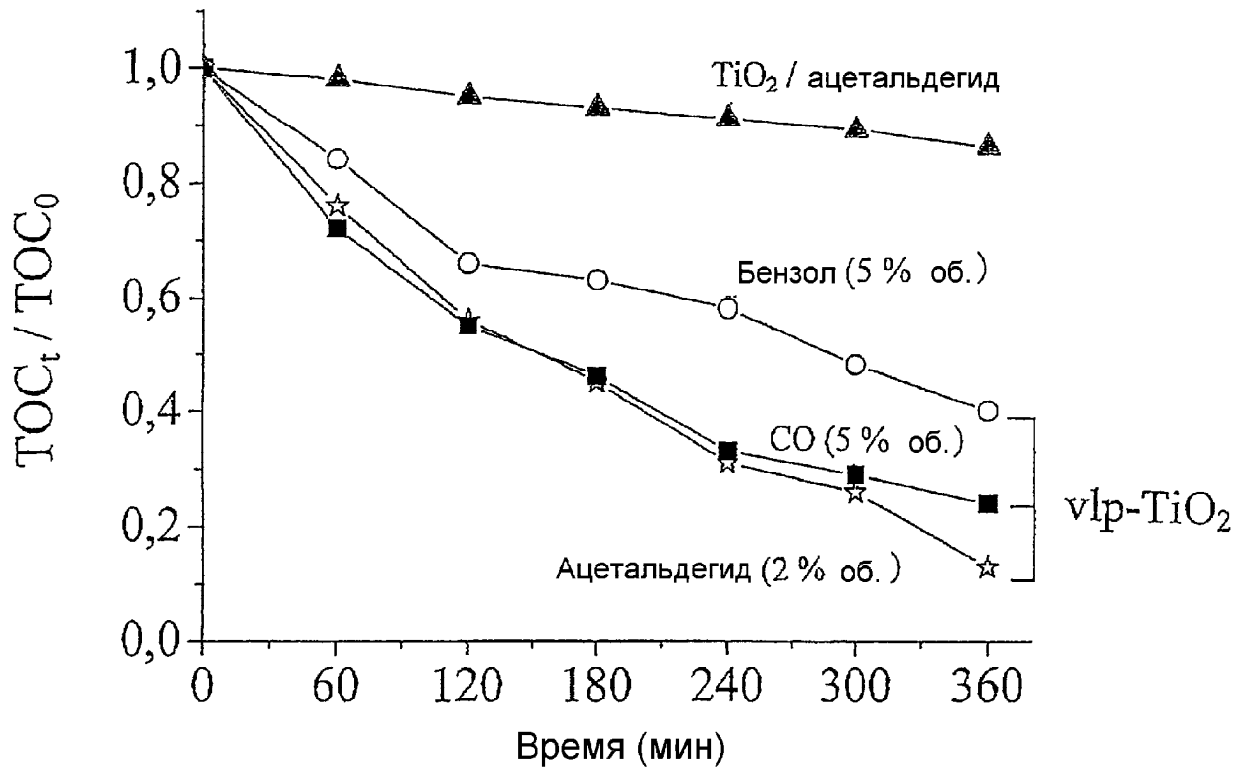
ФИГ. 3



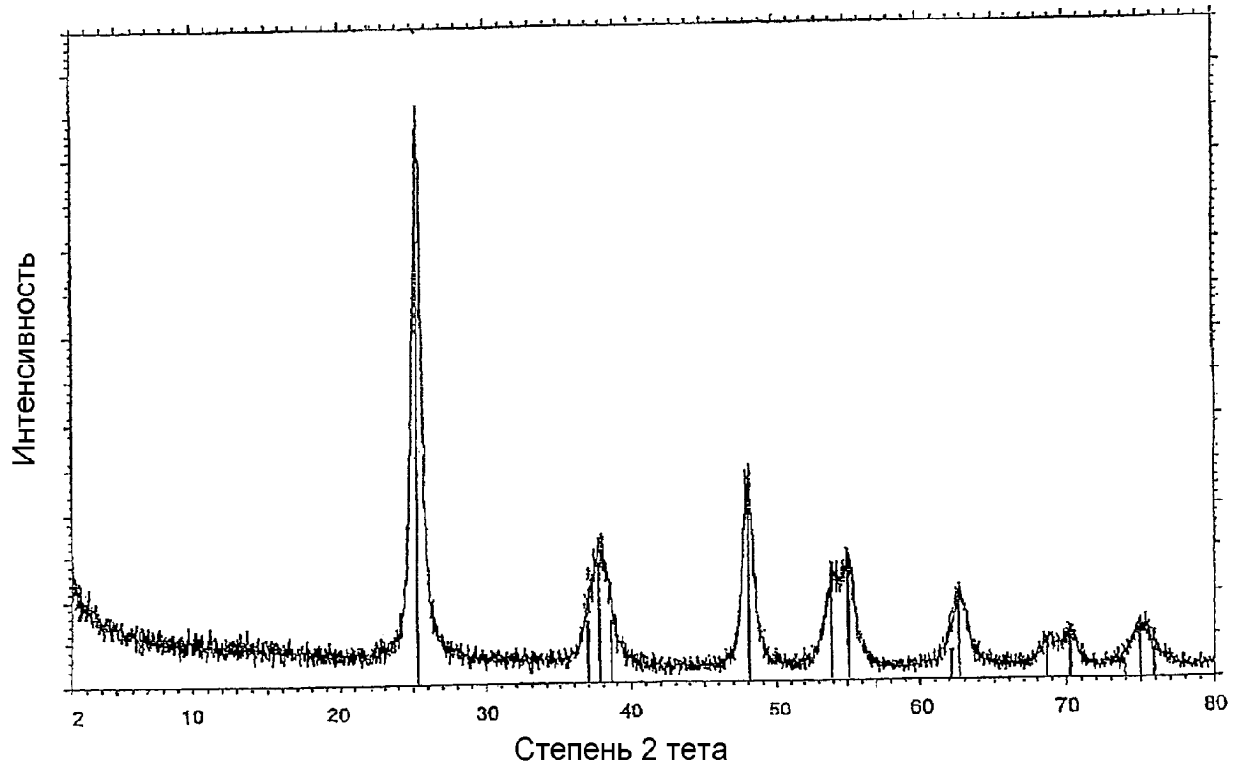
ФИГ. 4



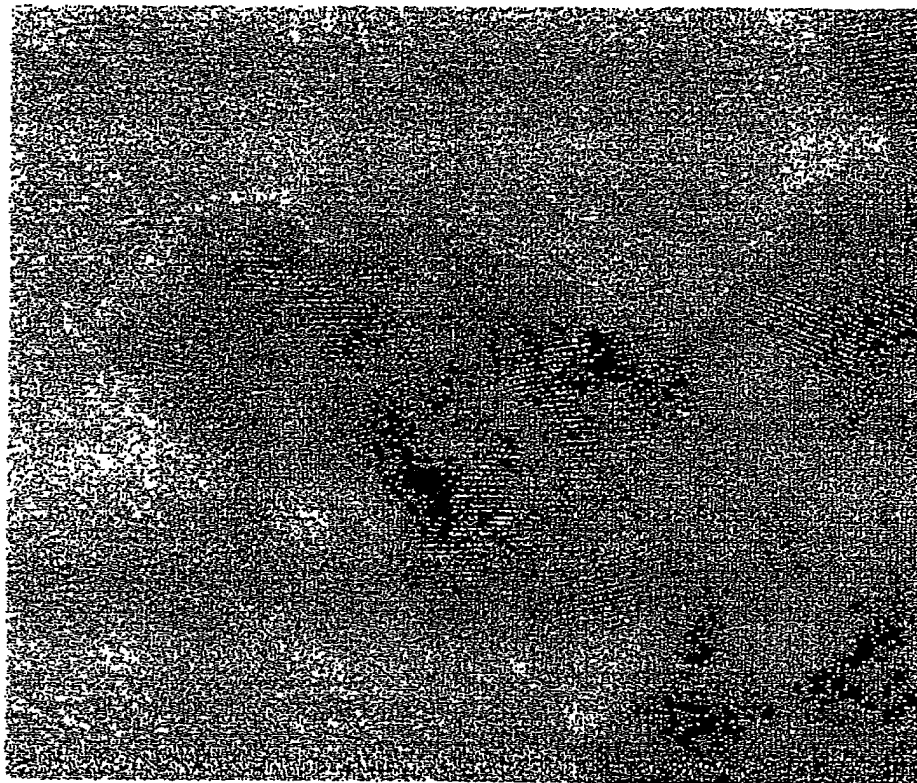
ФИГ. 5



ФИГ. 6



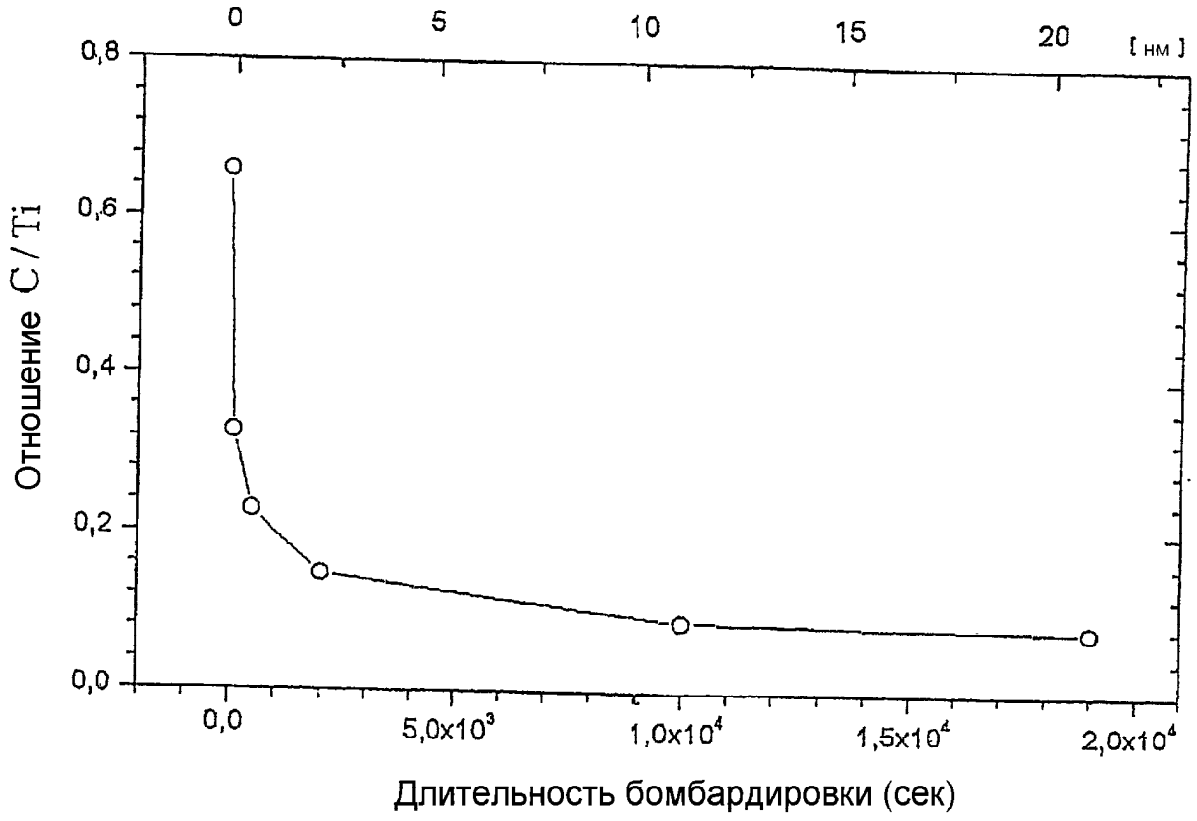
ФИГ. 7



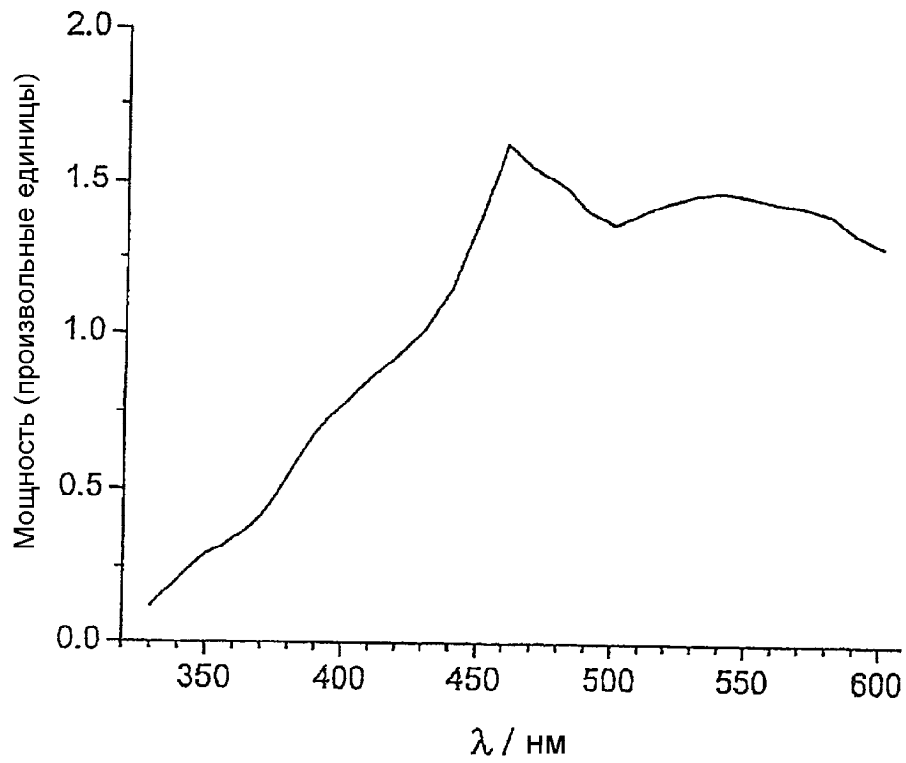
2,00E6 : 1

20 нм

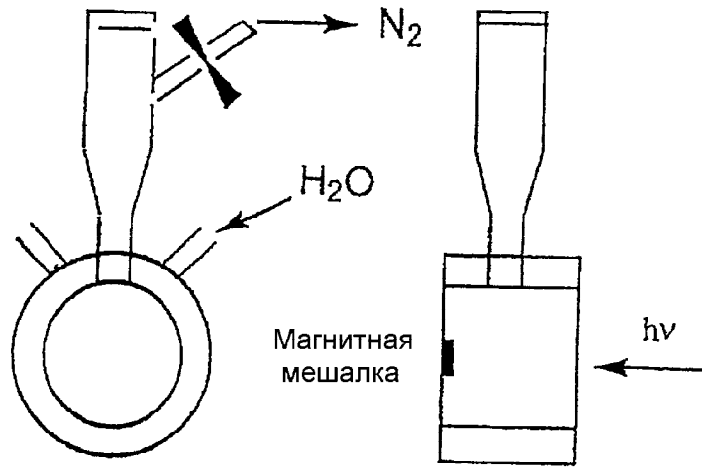
ФИГ. 8



ФИГ. 9



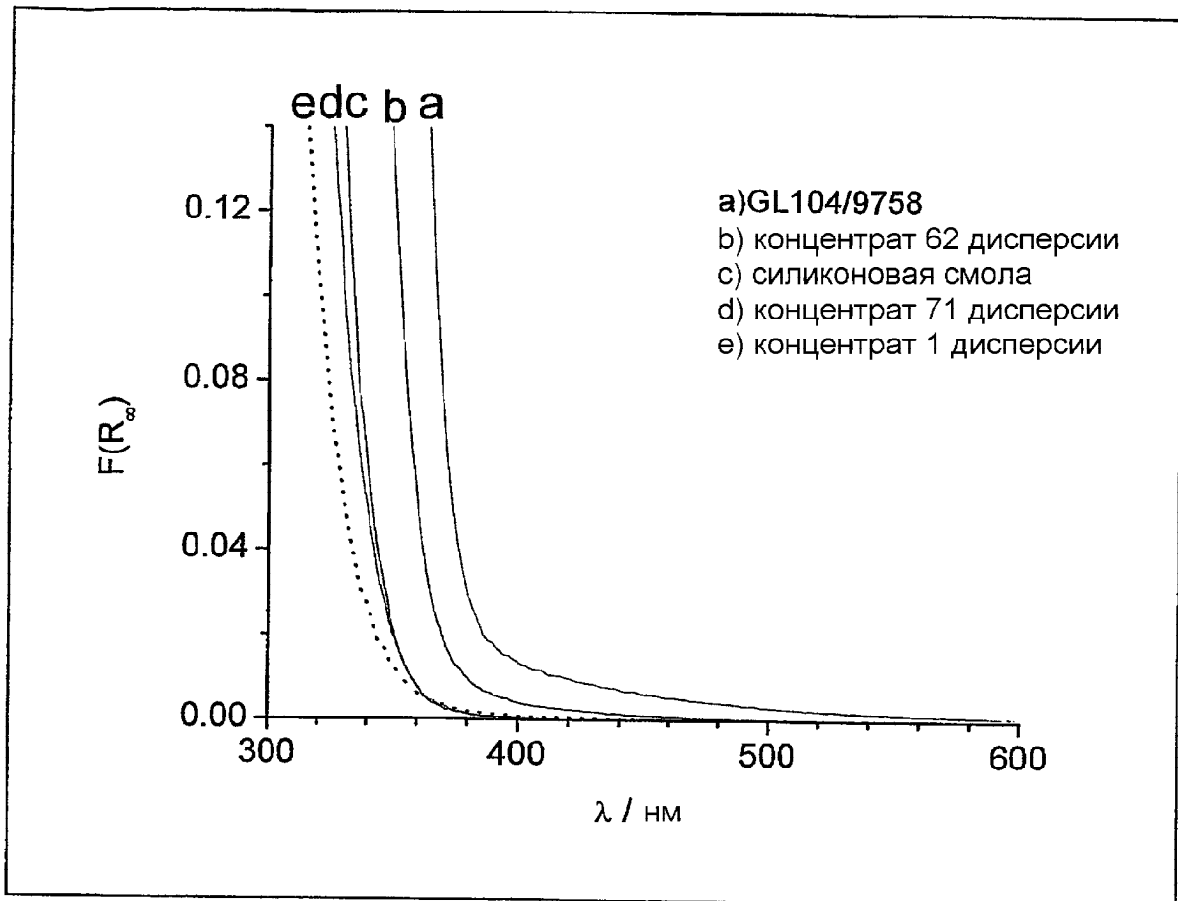
ФИГ. 10



Кварцевая круглая ячейка

ФИГ. 11

Отложенная по ординате функция Кубелки-Мунка, пропорциональная оптической плотности



ФИГ. 12