



(51) МПК
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)

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

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2009115868/04**, **26.09.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.09.2007

(30) Конвенционный приоритет:
28.09.2006 JP 2006-263652

(45) Опубликовано: **27.11.2010** Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: **WO 2000/06300 A1**, **10.02.2000. KR**
20040040749 A, **13.05.2004. JP 2001129064 A**,
15.05.2001. RU 2266649 C1, **27.12.2005.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
 фазу: **28.04.2009**

(86) Заявка РСТ:
JP 2007/068616 (26.09.2007)

(87) Публикация РСТ:
WO 2008/038643 (03.04.2008)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364**

(72) Автор(ы):

**КУРОДА Такетоси (JP),
 ИЗУЦУ Хироюки (JP),
 ЯМАГУТИ Исаму (JP),
 НАКАНИСИ Йосиюки (JP)**

(73) Патентообладатель(и):
ТОТО ЛТД. (JP)

**(54) ЗОЛЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ОКСИДА ТИТАНА, КОМПОЗИЦИЯ
 ПОКРЫТИЯ И ДЕТАЛЬ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к золю фотокаталитически активного оксида титана, к композиции покрытия, содержащей данный золь, детали с использованием указанной композиции и к способу изготовления этой детали. Золь фотокаталитически активного оксида титана содержит оксид титана, серебро в количестве 0,1-5 мас.%, выраженном как Ag_2O/TiO_2 , медь, доля которой относительно количества серебра, выраженная как CuO/Ag_2O , равна 1-30 по массе, и гидроксид

четвертичного аммония. Композиция покрытия представляет собой указанный золь оксида титана, диспергированный в связующем. Способ изготовления детали заключается в нанесении указанной композиции на поверхность основы. Технический результат - получение устойчивого золь фотокаталитически активного оксида титана, обладающего фотокаталитической активностью, проявляющего в темноте антибактериальные свойства, и не изменяющего цвет под действием света. 5 н. и 3 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2009115868/04, 26.09.2007**

(24) Effective date for property rights:
26.09.2007

(30) Priority:
28.09.2006 JP 2006-263652

(45) Date of publication: **27.11.2010 Bull. 33**

(85) Commencement of national phase: **28.04.2009**

(86) PCT application:
JP 2007/068616 (26.09.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/038643 (03.04.2008)

Mail address:
**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**KURODA Taketosi (JP),
IZUTsU Khirojuki (JP),
JaMAGUTI Isamu (JP),
NAKANISI Josijuki (JP)**

(73) Proprietor(s):

TOTO LTD. (JP)

(54) SOL OF CATALYTICALLY-ACTIVE TITANIUM OXIDE, COAT COMPOSITION AND PART WITH SAID COAT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: this invention relates to sol of catalytically-active titanium oxide, coat composition with said sol, parts with said coat and method of coating. Sol of catalytically-active titanium oxide contains titanium oxide, silver in amount of 0.1-5 wt

% in the form of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, copper with its fraction expressed as $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ relative to amount of silver equals 1-30 wt %, and quaternary ammonium hydroxide. Coat composition represents said sol dispersed in binder. Proposed method consists in applying said coat on substrate surface.

EFFECT: stable sol with photocatalytic activity.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к золю фотокаталитически активного оксида титана, проявляющему в темноте антибактериальные свойства, и, в частности, относится к золю фотокаталитически активного оксида титана, являющемуся стабильным и не изменяющему цвет под действием света даже в присутствии серебра, и относится к композиции покрытия и детали с его использованием.

Уровень техники

Известно, что оксид титана обладает фотокаталитической активностью, проявляющейся в способности восстанавливать оксиды, следовательно расщеплять вредные вещества, и в наличии антибактериальных свойств и супергидрофильности при облучении ультрафиолетом; поэтому уже ведутся активные разработки промышленных изделий, в которых эти свойства используются. Фотокаталитическая реакция проходит вблизи поверхности оксида титана, поэтому во многих случаях в промышленных изделиях оксид титана используется в виде тонкой пленки. Следовательно, золь оксида титана, состоящий из тонкодисперсных частиц, уже широко используется в качестве материала тонкопленочных покрытий.

Как ясно из названия, фотокаталитическая активность оксида титана проявляется благодаря энергии света, следовательно, это свойство реализуется только при облучении светом, таким как солнечный свет и свет ультрафиолетовой лампы. Что касается свойства предохранения от биологического обрастания, проистекающего из свойства супергидрофильности наряду с фотокаталитической активностью, пятна, имеющиеся снаружи на поверхности пленки, обладающей фотокаталитической активностью, могут быть удалены при периодическом воздействии ультрафиолетового излучения, даже если данная пленка не находится под постоянным воздействием ультрафиолетового излучения. Вредные вещества при периодическом воздействии ультрафиолетового излучения также медленно разрушаются, если не происходит их естественного нарастания. Однако чтобы оксид титана сохранял антибактериальные свойства и дезодорирующий эффект, необходимо постоянное воздействие на него ультрафиолетового излучения, поскольку бактерии и скверные запахи размножаются и распространяются в то время, когда оксид титана не проявляет фотокаталитической активности. Когда фотокатализатор входит в состав изделия, которое может непрерывно находиться на свету, такого как воздухоочиститель и очистительная установка, световое излучение может постоянно воздействовать на это изделие. Однако строительные материалы, используемые в помещении или на открытом воздухе, или другие изделия, относящиеся к бытовым удобствам, не имеют собственного источника света, поэтому фотокатализатор в темном месте, где нет солнечного света или лампы, не функционирует. Этот факт представляет собой серьезный недостаток изделия, обладающего фотокаталитической активностью, от которого ожидается наличие антибактериальных свойств, а также эффекта разложения вредных веществ и предотвращения появления пятен в результате действия фотокатализатора, следовательно, необходимо, чтобы фотокатализатор обладал антибактериальными свойствами и дезодорирующим эффектом в темноте.

С другой стороны, простейшим способом изготовления изделия, обладающего антибактериальными свойствами в темном месте, без источника света, является использование фотокатализатора вместе с антибактериальным агентом, отличным от фотокатализатора. Существует множество типов соединений, обладающих антибактериальной активностью, однако, когда антибактериальный агент

используют вместе с фотокатализатором, необходимо применять антибактериальный агент, изготовленный из неорганического вещества, поскольку фотокатализатор разлагает органические соединения. К неорганическим антибактериальным компонентам относятся металлы, такие как серебро, медь и цинк, и уже разработано множество промышленных изделий, в которых на поверхности основы имеется неорганический антибактериальный компонент, проявляющий антибактериальные свойства.

Подобный эффект присутствия металла с антибактериальной активностью может быть использован в фотокатализаторе. Антибактериальные свойства могут проявляться независимо от наличия или отсутствия излучения, например при изготовлении пленки покрытия, содержащей фотокатализатор и металл с антибактериальной активностью. Например, изделие может обладать антибактериальными свойствами в темноте благодаря наличию пленки, полученной путем реализации стадии формирования на поверхности изделия фотокаталитически активной пленки, содержащей оксид титана, с последующим нанесением на поверхность фотокаталитически активной пленки водного раствора соединения, содержащего металл с антибактериальной активностью, например различных солей серебра или меди, и тепловой или восстановительной обработкой нанесенного водного раствора; таким образом, изделие приобретает фотокаталитическую активность и антибактериальные свойства в силу наличия ионов металла. Однако такой способ включает добавочные стадии нанесения и сушки, обуславливающие повышение стоимости изготовления. С точки зрения промышленного производства предпочтительно создавать пленку покрытия в один прием путем нанесения и сушки одного химического раствора, содержащего фотокатализатор и металл с антибактериальной активностью. Для этого, вероятно, нужно смешивать серебро и медь, являющиеся металлами с антибактериальной активностью, с материалом для получения пленки покрытия, содержащим фотокатализатор.

Как описано выше, в качестве материала для получения пленки покрытия используют предпочтительно золь оксида титана, поэтому нужно, вероятно, смешивать серебро и медь в форме водного раствора их нитратов соответственно с материалом для получения пленки покрытия. Когда водный раствор нитрата серебра добавляют к золю оксида титана торговой марки STS-01 (производства Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), стабилизированному азотной кислотой, образующийся раствор, предположительно, является стабильным некоторое время после добавления нитрата серебра. Однако спустя какое-то время серебро восстанавливается, поэтому золь приобретает цвет от желтого до коричневого и в конце концов выпадает в осадок. Если в золе произошло выпадение осадка, процесс получения из него пленки покрытия нестабилен, из-за наличия осадка нанесенная пленка имеет дефектный внешний вид или нестабильные антибактериальные свойства. Значит, чтобы избежать окрашивания и осаждения, нужно добавлять содержащий серебро компонент в золь непосредственно перед изготовлением пленки покрытия, однако это нерационально. По этой причине авторами настоящего изобретения проведены обширные исследования с целью создания способа производства золя оксида титана, который содержал бы металл с антибактериальной активностью, обладал фотокаталитической активностью и был стабильным при хранении.

Что касается золя оксида титана, содержащего медь, которая является одним из металлов с антибактериальной активностью, соответствующая технология уже раскрыта авторами настоящего изобретения. В соответствии с ней медь в форме

комплекса, растворенного в алканоламине, образует устойчивую дисперсию в золе оксида титана (см. Патентный документ 1).

Однако что касается золя оксида титана, содержащего серебро и не склонного к изменению цвета, о способе его получения еще не сообщалось. Причина в том, что

С другой стороны, антибактериальный агент, изготовленный из коллоидного раствора неорганического оксида с антибактериальной активностью, описывается как антибактериальный агент, изготовленный из неорганического коллоида, содержащего коллоидные частицы неорганического оксида с отрицательным зарядом, включающие один или более компонент, представляющий собой металл с антибактериальной активностью, подбираемый из группы, в которую входят серебро, медь, цинк, олово, свинец, висмут, кадмий, хром и ртуть (см. Патентный документ 2).

В Патентном документе 2 описывается TiO_2 , однако не содержится указаний на придание изделию фотокаталитических свойств и приводится пример основы для антибактериального агента. В Патентном документе 2 также указано, что когда титановый, циркониевый и цинковый компоненты используют в сочетании, эти компоненты функционируют как поглотители ультрафиолетового излучения и предотвращают изменение цвета серебряного компонента. Однако, когда титан обладает фотокаталитическим действием, как в случае золя оксида титана, он функционирует прямо противоположным образом. А именно золь оксида титана восстанавливает серебро намного быстрее, чем золь аморфного оксида титана, не обладающего фотокаталитическим действием, из-за ярко выраженной способности фотокатализатора восстанавливать оксиды, что вызывает изменение цвета золя.

Например, когда золь получают, используя в качестве золя оксида титана типа анатаза с отрицательным зарядом продукт с торговой маркой Тупос А-6 (содержащий 6 мас.% TiO_2 с рН=11 производства Taki Chemical Co., Ltd.), к которому добавляют оксид серебра, растворенный в аммиаке, образующийся золь является стабильным, не густеет и не желеится. Однако при облучении светом, подобным свету флуоресцентной лампы, золь изменяет цвет за очень короткий промежуток времени и спустя еще некоторое время в нем появляется черный осадок восстановленного серебра. Подобное изменение цвета и выпадение осадка существенно ухудшают не только функциональные характеристики изделия, но и снижают его коммерческую ценность в части внешнего вида и удобства при использовании.

(Патентный документ 1) Опубликованный патент Японии № 2002-68915

(Патентный документ 2) Опубликованный патент Японии № 6-80527

По этой причине авторы настоящего изобретения провели обширные исследования, направленные на поиск устойчивого золя фотокаталитически активного оксида титана, который не претерпевает изменения цвета или выпадения осадка из-за наличия фотокаталитически активного оксида титана, несмотря на присутствие серебра в качестве металла с антибактериальными свойствами; результатом этих исследований стало настоящее изобретение, подробно описываемое далее.

Описание изобретения

Позволяющий решить указанные выше проблемы золь фотокаталитически активного оксида титана, соответствующий настоящему изобретению, отличается наличием серебра, меди и гидроксида четвертичного аммония.

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения золь фотокаталитически активного оксида титана отличается величиной показателя

светлоты ΔL , равной 10 или менее при облучении светом с длиной волны от 300 до 400 нм.

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения золь фотокаталитически активного оксида титана отличается тем, что содержание серебра в нем составляет от 0,1 до 5 мас.% относительно оксида титана, исходя из Ag_2O/TiO_2 , а доля меди составляет от 1 до 30 относительно серебра, исходя из CuO/Ag_2O (массовое отношение).

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения в золе фотокаталитически активного оксида титана в качестве гидроксида четвертичного аммония использован гидроксид тетраметиламмония.

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения золь фотокаталитически активного оксида титана отличается тем, что содержание гидроксида четвертичного аммония составляет от 0,01 до 0,1 моль на 1 моль оксида титана (TiO_2).

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения в композиции фотокаталитически активного покрытия золь фотокаталитически активного оксида титана диспергирован в связующем.

Кроме того, в одном из аспектов настоящего изобретения деталь получена путем нанесения на поверхность основы покрытия, представляющего собой композицию фотокаталитически активного покрытия.

Золь фотокаталитически активного оксида титана, соответствующий настоящему изобретению, отличается тем, что при облучении светом претерпевает незначительное изменение цвета и незначительное желирование и загустение, несмотря на то что содержит фотокаталитически активный оксид титана и серебро в качестве металла с антибактериальными свойствами. Золь фотокаталитически активного оксида титана, соответствующий настоящему изобретению, может содержать серебро с высокой антибактериальной активностью благодаря умелому использованию меди и гидроксида четвертичного аммония и, следовательно, может обладать антибактериальным действием не только в темноте лишь в силу наличия серебра, но также и более сильным антибактериальным действием при обычном использовании стерилизации ультрафиолетовым излучением путем сопутствующего использования золя фотокаталитически активного оксида титана, соответствующего настоящему изобретению, и ультрафиолетовой лампы.

Описание предпочтительного варианта осуществления изобретения

Далее золь фотокаталитически активного оксида титана, соответствующий настоящему изобретению, будет описан подробно.

Оксид титана в золе фотокаталитически активного оксида титана, соответствующем настоящему изобретению, состоит из каталитически активных кристаллов типа анатаза или рутила или их смеси. Понятно, что порошок для золя, полученный путем сушки, должен отождествляться как анатаз или рутил, по меньшей мере, при анализе методом рентгеновской дифракции. Оксид титана, относящийся к типу анатаза или типу рутила, обладает сильным фотокаталитическим действием и, следовательно, незаменим в качестве оксида титана, входящего в золь, соответствующий настоящему изобретению.

Концентрация золя фотокаталитически активного оксида титана может быть отрегулирована в ходе технологической операции на нормальном уровне, предпочтительно в диапазоне от примерно 3 до примерно 15 мас.% исходя из TiO_2 . Если концентрация ниже нижнего предела этого диапазона, краска, содержащая золь

фотокаталитически активного оксида титана, после нанесения на основу образует предельно тонкую пленку и характеризуется сниженным действием золя фотокаталитически активного оксида титана. Поэтому в некоторых случаях такую краску необходимо наносить несколько раз, что неэффективно. Напротив, если
5 концентрация выше верхнего предела этого диапазона, золь обладает высокой вязкостью, в результате чего он становится менее удобен в использовании.

В золе фотокаталитически активного оксида титана, соответствующем настоящему изобретению, серебро предпочтительно содержится не в ионизированной форме, а в
10 форме оксида или гидроксида. Рекомендуются, чтобы содержание серебра в золе, соответствующем настоящему изобретению, лежало в диапазоне от 0,1 до 5 мас.%, взятое как отношение количества серебра к количеству оксида титана исходя из Ag_2O/TiO_2 , более предпочтительно в диапазоне от 1 до 3 мас.%. Если его содержание ниже нижнего предела, нельзя ожидать наличия антибактериального действия
15 серебра. Если его содержание выше верхнего предела, трудно получить устойчивую дисперсию оксида или гидроксида серебра в золе.

Далее следует подробное описание гидроксида четвертичного аммония, который должен быть использован в соответствии с настоящим изобретением. Гидроксид
20 четвертичного аммония является одним из незаменимых компонентов, обеспечивающих устойчивость золя фотокаталитически активного оксида титана, соответствующего настоящему изобретению. Все щелочные соединения, такие как аммиак и амины, от первичных до третичных, широко известны как компоненты, стабилизирующие золь щелочного, самого по себе, оксида титана, однако, с другой
25 стороны, эти щелочные соединения имеют способность растворять металл с антибактериальными свойствами, такой как серебро. В целом считается, что изменение цвета композиции, содержащей металл с антибактериальными свойствами, происходит главным образом из-за ионизации металла с антибактериальными
30 свойствами, поэтому является предпочтительным, чтобы такие щелочные соединения, которые растворяют металл с антибактериальными свойствами, не присутствовали в золе. Исходя из этого, авторы настоящего изобретения осуществили исследования, в результате которых нашли решение описанной проблемы, заключающееся в
35 использовании в качестве агента, стабилизирующего дисперсию в золе, гидроксида четвертичного аммония. А именно авторами изобретения было обнаружено, что гидроксид четвертичного аммония обладает способностью ингибировать изменение цвета металла с антибактериальными свойствами, при этом стабилизируя золь оксида
40 титана, поскольку металл с антибактериальными свойствами почти нерастворим в гидроксиде четвертичного аммония. Гидроксид четвертичного аммония, используемый в настоящем изобретении, включает гидроксид тетраметиламмония, гидроксид тетраэтиламмония и гидроксид тетрабутиламмония. В частности, гидроксид тетраметиламмония сам по себе является устойчивым и легкодоступным,
45 поэтому предпочтительно использовать его в качестве агента, стабилизирующего золь, соответствующий настоящему изобретению.

Для стабилизации золя содержание гидроксида четвертичного аммония должно предпочтительно лежать в диапазоне от 0,01 до 0,1 моль на 1 моль оксида титана (TiO_2). Гидроксид четвертичного аммония может выполнять функцию стабилизации
50 золя оксида титана, если его содержание равно нижнему пределу этого диапазона или превышает его. С другой стороны, не является предпочтительным его использование в большом количестве, поскольку гидроксид четвертичного аммония растворяет, хотя и незначительно, металл с антибактериальными свойствами, тем не менее, стабильность

золя значительно не снизится, даже если добавить его в количестве, превышающем верхний предел этого диапазона.

В соответствии с настоящим изобретением присутствующая в золе фотокаталитически активного оксида титана помимо описанного выше гидроксида четвертичного аммония медь дополнительно подавляет изменение цвета серебра, что неожиданно. Форма, в которой медь присутствует в золе, еще не изучена, однако предпочтительно медь добавляют в форме оксида, гидроксида и т.п., так как они не содержат нитрат-ионов и ионов хлора, дестабилизирующих золь. Важно, чтобы содержание меди в золе, соответствующем настоящему изобретению, лежало в диапазоне от 1 до 30 (в массовом отношении), взятое как отношение количества меди к количеству серебра исходя из $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$, более предпочтительно в диапазоне от 1 до 10. Другими словами, необходимо добавить, по меньшей мере, такое же количество меди, как и количество серебра. Если это количество меньше нижнего предела указанного диапазона, медь очень незначительно ингибирует изменение цвета. С другой стороны, если добавлено количество меди, превышающее верхний предел, медь в таком количестве не проявляет соответствующего эффекта ингибирования изменения цвета.

Как указано выше, золь фотокаталитически активного оксида титана, соответствующий настоящему изобретению, содержит серебро, медь и гидроксид четвертичного аммония и способен к значительному подавлению изменения цвета серебра. В соответствии с настоящим изобретением изменение цвета, выраженное через величину показателя светлоты ΔL , устанавливается равным 10 или менее, если золь облучают светом с длиной волны от 300 до 400 нм. Хотя величина показателя светлоты ΔL будет описана ниже, величина ΔL , превышающая 10, соответствует сильному изменению цвета, при котором коммерческая ценность золя существенно снижается.

Далее подробно описан способ получения золя оксида титана, соответствующего настоящему изобретению.

К солям титана, которые следует использовать в соответствии с настоящим изобретением, относятся, например, хлорид титана и сульфат титана. В качестве исходного материала золя, соответствующего настоящему изобретению, может быть использован гель титановой кислоты, получаемый путем нейтрализации и разложения соли титана водным раствором аммиака. Авторами изобретения уже описано получение золя оксида титана с микрокристаллами типа анатаза путем гидротермической обработки указанного геля при 100°C или выше. Способ получения золя фотокаталитически активного оксида титана, соответствующего настоящему изобретению, включает, например: (1) способ, заключающийся в добавлении оксидов или гидроксидов серебра и меди в гель титановой кислоты, гидротермической обработке этой смеси и добавлении к продукту гидроксида четвертичного аммония; (2) способ, заключающийся в добавлении в гель титановой кислоты только гидроксида четвертичного аммония, гидротермической обработке этой смеси и добавлении к продукту оксидов или гидроксидов серебра и меди; (3) способ, заключающийся в одновременном добавлении в гель титановой кислоты оксидов или гидроксидов серебра и меди и гидроксида четвертичного аммония и гидротермической обработке этой смеси; (4) способ, заключающийся в гидротермической обработке геля титановой кислоты и после этого добавлении к прошедшему гидротермическую обработку гелю оксидов или гидроксидов серебра и меди и гидроксида четвертичного аммония. В способе, включающем гидротермическую обработку геля титановой

кислоты вместе с оксидами или гидроксидами меди и серебра, как в случаях (1) и (3), подавление изменения цвета серебра более эффективное, чем в других способах. В целом с повышением количества этих добавок затрудняется превращение оксида титана в кристаллы типа анатаза, поэтому желательным образом
5 выбирать тип и количество добавок в соответствии с диапазонами настоящего изобретения перед получением золь. Если оксиды или гидроксиды серебра и меди и гидроксид четвертичного аммония добавляют после гидротермической обработки, как в случае (4), золь можно стабилизировать, если нужно, путем дополнительного
10 нагревания смеси. Следует только выдержать смесь при температуре от 60 до 100°C в течение от 1 до 3 часов.

Золь фотокаталитически активного оксида титана, соответствующий настоящему изобретению, представляет собой золь, получаемый из оксида титана,
15 характеризующийся значительно ослабленным изменением цвета, великолепными качествами с точки зрения использования как материала тонкопленочных покрытий в составе материалов для внутренних работ улучшенного дизайна, и может быть использован в различных областях, где требуется фотокаталитическое действие, а также антибактериальный эффект в темноте.

Фотокаталитически активная деталь может быть изготовлена путем нанесения на поверхность различных оснований покрытия из золь фотокаталитически активного оксида титана, соответствующего настоящему изобретению. Фотокаталитически активная деталь также может быть изготовлена путем произвольного добавления в
20 золь фотокаталитически активного оксида титана связующего с получением нужной композиции фотокаталитически активного покрытия и нанесения этой композиции фотокаталитически активного покрытия на поверхность различных оснований.

Материал связующего, добавляемого в золь фотокаталитически активного оксида титана, соответствующий настоящему изобретению, не имеет конкретных
25 ограничений и может представлять собой органическое связующее и неорганическое связующее.

К органическим связующим относятся полиэфирная смола, поливинилацетатная смола, полиэтилен-поливинилацетатная полимерная смола, винилацетатная смола, уретановая смола, акриловая смола, акрил-уретановая смола, акрил-стирольная
35 смола, акрил-силиконовая смола и винилхлоридная смола.

К неорганическим связующим относятся соединения циркония, соединения кремния и соединения алюминия. А именно соединения циркония включают: соли циркония, такие как тетрагидроксид циркония, оксихлорид циркония, нитрат циркония, сульфат
40 циркония, ацетат циркония и карбонат циркония; и алкоксиды циркония, такие как тетраэтоксидцирконий, тетра-и-пропоксицирконий, тетра-н-бутоксицирконий и тетра-т-бутоксицирконий. Соединения кремния включают: щелочные силикаты, такие как силикат натрия, силикат калия, силикат лития, силикат цезия и силикат рубидия; алкоксисиланы, такие как метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан,
45 метилтрихлорсилан, метилтрибромсилан, метилтриизопропоксисилан, метилтри-т-бутоксисилан, этилтриметоксисилан, этилтриэтоксисилан, этилтрихлорсилан, этилтрибромсилан и этилтриизопропоксисилан; и силанол, являющийся продуктом гидролиза алкоксисиланов. Соединения алюминия включают: соли алюминия, такие как лактат алюминия, фосфат алюминия, хлорид алюминия; алкоксиды алюминия, такие как триэтоксидалюминий, три-и-пропоксиалюминий, три-н-бутоксиалюминий и три-т-бутоксиалюминий.

Пленке покрытия можно придать дополнительные свойства путем введения в

композицию покрытия других, помимо связующего, добавок. К добавкам, которые могут быть введены в композицию покрытия, относятся: пигменты, придающие композиции покрытия цвет; оксид кремния, придающий пленке покрытия гидрофильность; загуститель, пеногаситель и диспергатор, поддерживающие

5

устойчивость при хранении и удобство использования композиции покрытия. Основа, на которую наносят композицию фотокаталитически активного покрытия, не имеет определенных ограничений, однако, если основа является термостойкой, как металл и керамика, например керамическая плитка, основа, после нанесения на ее

10

поверхность композиции фотокаталитически активного покрытия, может быть нагрета и высушена, тогда содержащая фотокатализатор пленка, образовавшаяся на поверхности основы, надежно с ней сцепляется. С другой стороны, если основа изготовлена из термочувствительного материала или представляет собой поверхность

15

стены, предпочтительно наносить на такую поверхность композицию фотокаталитически активного покрытия, содержащую связующее, отверждающееся при комнатной температуре.

Примеры

Далее настоящее изобретение более подробно описывается со ссылкой на примеры, однако описанные ниже примеры не ограничивают настоящее изобретение. В

20

нижеследующем описании символ % означает массовые %, если не указано иное. Метод измерения величины показателя светлоты ΔL в соответствии с настоящим изобретением и метод испытания антибактериальной активности определены в

25

нижеследующем описании. Метод измерения величины показателя светлоты ΔL

Концентрацию содержащего серебро золя фотокаталитически активного оксида титана отрегулировали так, чтобы содержание Ag_2O составляло 0,05%; затем 30 г золя поместили в стеклянную пробирку объемом 50 мл. Величину показателя светлоты L_1 этого золя измерили до его облучения невидимым излучением. Пробирку закрепили в

30

вибраторе так, чтобы поверхность контейнера при облучении невидимым излучением 20 Вт могла воспринимать 1 мВт/см² (365 нм); пробирку облучали светом в течение 30 минут; измерили величину показателя светлоты L_2 облученного золя.

35

В описанной выше методике величину показателя светлоты L измеряли прибором Z-

1001DP производства Nippon Denshoku Co., Ltd., пробу в количестве 5 г помещали в ячейку с облучаемым участком \varnothing 30 мм. Затем величину показателя светлоты $\Delta L = |L_1 - L_2|$ определяли как разность между L_1 и L_2 . Метод испытания антибактериальной активности

40

Испытание проводили в соответствии с методом адгезии пленки на основании “Fine-ceramics: antibacterial testing method and antibacterial effect of photocatalyst-antibacterial processed product under irradiation with light” (Тонкая керамика: метод испытания антибактериальной активности и антибактериальные свойства продукта, прошедшего фотокаталитическую и антибактериальную обработку, под воздействием света),

45

описанного в “Technical Regulations Development: Standardization of Photocatalytic Test Procedure”, субсидированного Министерством экономики, торговли и промышленности в 2005 г. (март 2006 г., Ассоциация тонкой керамики Японии). В данном испытании использовали бактерии *Escherichia coli* NBRC3972. Кроме того, в

50

данном испытании были использованы следующие питательные среды для культур и т.п.:

а) обычная питательная среда для выращивания культур с концентрацией 1/500 (далее обозначаемая 1/500 NB): в колбу поместили 1000 мл чистой воды, отвесили 3,0 г

мясного экстракта, 10,0 г пептона и 5,0 г хлорида натрия, поместили эти компоненты в колбу, смесь перемешали с целью растворения компонентов, добавили раствор гидроксида натрия или раствор соляной кислоты, чтобы отрегулировать рН на уровне $7,1 \pm 0,1$ (25°C), разбавили этот раствор чистой водой в 500 раз, отрегулировали рН на уровне $6,7-7,2$ (25°C) раствором гидроксида натрия или раствором соляной кислоты, поместили полученный раствор в пробирку или коническую колбу, по необходимости, заткнули отверстие пробирки или колбы хлопком и простерилизовали раствор паром высокого давления;

b) питательный агар: в колбу поместили 1000 мл чистой воды, отвесили 3,0 г мясного экстракта, 5,0 г пептона и 15,0 г агара, поместили эти компоненты в колбу, смесь перемешали на кипящей водяной бане с целью растворения компонентов, добавили 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия, чтобы отрегулировать рН на уровне $6,8 \pm 0,2$ (25°C), заткнули отверстие колбы хлопком и простерилизовали раствор паром высокого давления;

с) питательная среда для культур SCDLP: в колбу поместили 1000 мл чистой воды, отвесили 17,0 г казеината пептона, 3,0 г соевого пептона, 5,0 г хлорида натрия, 2,5 г дигидрофосфата калия, 2,5 г глюкозы и 1,0 г лецитина, поместили эти компоненты в колбу, смесь перемешали с целью растворения компонентов, добавили 7,0 г неионогенного ПАВ, растворили его, добавили раствор гидроксида натрия или раствор соляной кислоты, чтобы отрегулировать рН на уровне $7,1 \pm 0,2$ (25°C), поместили полученный раствор в пробирку или коническую колбу, по необходимости, заткнули отверстие пробирки или колбы хлопком и простерилизовали раствор паром высокого давления;

d) физиологический раствор: в колбу поместили 1000 мл чистой воды, отвесили 8,5 г хлорида натрия, поместили хлорид натрия в колбу и растворили, поместили полученный раствор в пробирку или коническую колбу, по необходимости, заткнули отверстие пробирки или колбы хлопком и простерилизовали раствор паром высокого давления.

Далее описан способ облучения пробы светом в ходе испытания. Интенсивность воздействия ультрафиолетового излучения измеряли следующим образом: закрепили светоприемную часть прибора для измерения освещенности ультрафиолетовым излучением на поверхности пола аппарата-облучателя; поместили пленку и стеклянную пластинку, используемые при испытании, на светоприемную часть; зафиксировали показание прибора. Определили положение, в котором была получена заданная освещенность ультрафиолетовым излучением, и приняли его за местоположение испытательного образца. Испытательный образец, засеянный тест-бактериями, облучали светом следующим образом: поместили испытательный образец, засеянный тест-бактериями, в чашку; накрыли чашку крышкой из задерживающего влагу стекла или другой чашкой; облучили испытательный образец при поддержании температуры чашки $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

Испытательный образец, засеянный тест-бактериями, выдерживали в темноте следующим образом: поместили испытательный образец, засеянный тест-бактериями, в чашку; накрыли чашку крышкой из задерживающего влагу стекла или другой чашкой; разместили чашку так, чтобы на испытательный образец не падал свет, при поддержании температуры чашки $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

Используемый испытательный образец подготовили путем отрезания от пласта плоского квадрата со стороной 50 ± 2 мм (толщиной 10 мм или менее). (Было подготовлено девять испытательных образцов и шесть испытательных образцов.

Первые образцы не обрабатывали по фотокаталитическому антибактериальному способу, последние обработали по фотокаталитическому антибактериальному способу.) Испытательный образец очистили следующим образом: аккуратно протерли всю поверхность испытательного образца обычной марлей или гигроскопической ватой, пропитанной этанолом, два или три раза; полностью высушили поверхность.

Тест-бактерии предварительно вырастили следующим образом: перенесли одну платиновую петлю тест-бактерий из исходного штамма в питательный агар; выращивали эти бактерии при $37\pm 1^\circ\text{C}$ в течение от 16 до 24 часов; перенесли одну платиновую петлю выращенных бактерий в свежий питательный агар; выращивали эти бактерии при $37\pm 1^\circ\text{C}$ в течение от 16 до 20 часов.

Жидкость с тест-бактериями подготовили следующим образом: равномерно распределили одну платиновую петлю бактериальных клеток предварительно выращенного испытательного штамма в небольшом количестве 1/500 NB; определили количество бактерий при непосредственном наблюдении в микроскоп; соответственно разбавили жидкость с бактериями 1/500 NB так, чтобы разбавленный раствор содержал от примерно $6,7\times 10^5$ до примерно $2,6\times 10^6$ /мл бактерий; использовали полученный раствор в качестве испытательной жидкости с бактериями.

Жидкость с тест-бактериями высевали на каждый испытательный образец следующим образом: аккуратно набирали жидкость с тест-бактериями в пипетку; капали жидкость с тест-бактериями на каждый испытательный образец; накрывали накопанную жидкость с тест-бактериями клейкой пленкой; слегка прижимали клейкую пленку, чтобы жидкость с тест-бактериями распределилась по всей ее поверхности, обращая внимание на то, чтобы жидкость с тест-бактериями не выливалась за края клейкой пленки; помещали на пленку задерживающее влагу стекло.

Засеянную жидкость с тест-бактериями смывали следующим образом: помещали клейкую пленку и испытательный образец в стерилизованный суживающийся книзу мешочек, обращая внимание на то, чтобы жидкость с тест-бактериями не сливалась с краев клейкой пленки; добавляли в мешочек пипеткой 10 мл питательной среды для культур SCDLP; достаточно активно терли испытательный образец и пленку руками, чтобы смыть тест-бактерии. Смытую жидкость немедленно подвергали анализу для определения количества бактерий, как описано ниже.

Количество бактерий определяли в соответствии с методом культивирования на чашках при 10-кратном разведении. Отбирали стерилизованной пипеткой 1 мл смытой жидкости, наливали эту жидкость в пробирку с $9\pm 0,1$ мл физиологического раствора и достаточно активно перемешивали. Кроме того, отбирали из этой пробирки новой пипеткой 1 мл перемешанного раствора, наливали его в другую пробирку с $9\pm 0,1$ мл физиологического раствора и достаточно активно перемешивали. Эту операцию повторяли несколько раз с целью получения серии разбавленных растворов в соответствии с методом 10-кратного разведения, отбирали новой пипеткой 1 мл соответствующим образом разбавленного раствора из соответствующей пробирки и вносили этот раствор в каждую из двух различных чашек, помещали в каждую из этих чашек от 15 до 20 мл питательного агара, выдержанного при $45-48^\circ\text{C}$, накрывали чашки крышкой и оставляли при комнатной температуре на 15 мин. После того как питательная среда культур затвердела, переворачивали чашку и выращивали бактерии при $37\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 40-48 часов. После этого определяли количество колоний в чашках с серией разбавленных растворов, в которых появилось от 30 до 300 колоний, и устанавливали концентрацию бактерий в смытой жидкости с точностью до двух значащих цифр по уравнению 1:

(Уравнение 1)

$$P = Z \times R$$

P: концентрация бактерий (штук на мм),

Z: среднее количество (штук) колоний в двух чашках,

R: степень разбавления.

Если количество колоний было менее единицы, концентрацию бактерий рассчитывали на основании среднего количества, равного 1.

Количество живых бактерий можно определить по уравнению 2 на основании концентрации бактерий, рассчитанной по уравнению 1.

(Уравнение 2)

$$N = P \times V$$

N: количество живых бактерий,

P: концентрация бактерий, рассчитанная по уравнению 1,

V: объем жидкой питательной среды для культур SCDLP, использованной для смывания бактерий.

Если количество колоний было «<1», количество живых бактерий выражали как «<10» (когда V равно 10 мл) и принятую среднюю величину «10» использовали для вычислений. Кроме того, если количество колоний было меньше 30, количество живых бактерий рассчитывали, используя установленное количество колоний.

Величины антибактериальной активности R_L и R_D и эффект ΔR в результате облучения светом рассчитывали при помощи следующих выражения 3, выражения 4 и выражения 5 на основе количества живых бактерий, определенного по уравнению 2.

(Уравнение 3)

$$R_L = [\log(B_L/A) - \log(C_L/A)] = \log[B_L/C_L]$$

L: яркость ультрафиолетового излучения ($\text{мВт}/\text{см}^2$), использованного для испытания,

R_L : величина фотокаталитической активности прошедшего фотокаталитическую и антибактериальную обработку продукта при облучении ультрафиолетовым излучением с яркостью L,

A: среднее количество (штук) живых бактерий на испытательном образце, не прошедшем фотокаталитическую и антибактериальную обработку, сразу после засева,

B_L : среднее количество (штук) живых бактерий на испытательном образце, не прошедшем фотокаталитическую и антибактериальную обработку и облученном ультрафиолетовым излучением с яркостью L в течение заданного периода времени,

C_L : среднее количество (штук) живых бактерий на испытательном образце, прошедшем фотокаталитическую и антибактериальную обработку и облученном ультрафиолетовым излучением с яркостью L в течение заданного периода времени.

(Уравнение 4)

$$R_D = [\log(B_D/A) - \log(C_D/A)] = \log[B_D/C_D]$$

R_D : величина фотокаталитической активности прошедшего фотокаталитическую и антибактериальную обработку продукта при облучении ультрафиолетовым излучением с яркостью L,

A: среднее количество (штук) живых бактерий на испытательном образце, не прошедшем фотокаталитическую и антибактериальную обработку, сразу после засева,

B_D : среднее количество (штук) живых бактерий на испытательном образце, не прошедшем фотокаталитическую и антибактериальную обработку, после выдерживания в темном месте в течение заданного периода времени,

C_D : среднее количество (штук) живых бактерий на испытательном образце,

прошедшем фотокаталитическую и антибактериальную обработку, после выдерживания в темном месте в течение заданного периода времени.

(Уравнение 5)

$$\Delta R = [C_D/C_L]$$

ΔR : эффект фотокаталитической и антибактериальной обработки продукта при облучении светом.

Пример 1

Титановый гель подготовили путем добавления водного раствора аммиака ($\text{NH}_3 = 3,0\%$) в водный раствор тетрахлорида титана ($\text{TiO}_2 = 0,5\%$) при перемешивании.

Суспензию титанового геля, содержащую $6,2\% \text{TiO}_2$, получили путем фильтрования подготовленного титанового геля и промывали гель водой до тех пор, пока концентрация хлорид-ионов в фильтрате не стала 100 частей на миллион или менее относительно титанового геля (TiO_2). Ag_2O и CuO общим количеством $5 \text{ мас.}\%$

относительно оксида титана (TiO_2) добавили к 200 г суспензии. А именно $0,1 \text{ г}$ оксида серебра (Ag_2O производства Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) и $0,6 \text{ г}$ гидроксида меди ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ производства Kanto Chemical Co. Inc.), так что отношение количества меди к количеству серебра удовлетворяло соотношению $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ (по массе) = 5.

Золь, соответствующий настоящему изобретению ($\text{TiO}_2 = 6,10\%$, $\text{Ag}_2\text{O} = 0,05\%$, $\text{CuO} = 0,24\%$, гидроксид тетраметиламмония = $0,2\%$), получили следующим образом:

дополнительно добавили $1,7 \text{ г}$ водного 25% -ного раствора гидроксида тетраметиламмония (производства Tama Chemicals Co., Ltd.), что должно

составлять $0,03$ моля на 1 моль оксида титана (TiO_2); полученную текучую среду перемешали; поместили эту текучую среду в автоклав и провели ее гидротермическую обработку при 130°C в течение 10 часов. В результате высушенный при 100°C золь представлял собой порошок, анализ которого методом рентгеновской дифракции показал наличие пика оксида титана типа анатаза. Кроме того, для оценки степени изменения цвета полученного золя, соответствующего настоящему изобретению, была определена величина показателя светлоты ΔL , равная $1,29$.

Сравнительный пример 1

Испытания были проведены в тех же условиях, что и в примере 1, за исключением того, что не был добавлен гидроксид меди в количестве $0,6 \text{ г}$ и величина показателя светлоты ΔL полученного золя составила $12,33$.

Пример 2

Титановый гель подготовили путем добавления водного раствора аммиака ($\text{NH}_3 = 3,0\%$) в водный раствор сульфата титана ($\text{TiO}_2 = 0,5\%$) при перемешивании. Суспензию

титанового геля, содержащую $6,2\% \text{TiO}_2$, получили путем фильтрования подготовленного титанового геля и промывали гель водой до тех пор, пока концентрация сульфат-ионов в фильтрате не стала 100 частей на миллион или менее относительно титанового геля (TiO_2). Золь, соответствующий настоящему

изобретению ($\text{TiO}_2 = 6,1\%$, $\text{Ag}_2\text{O} = 0,05\%$, $\text{CuO} = 0,24\%$, гидроксид тетраметиламмония = $0,2\%$), получили следующим образом: к 200 г суспензии добавили Ag_2O и CuO общим количеством $5 \text{ мас.}\%$ относительно оксида титана (TiO_2), а именно $0,1 \text{ г}$ оксида серебра и $0,6 \text{ г}$ гидроксида меди, так что отношение количества меди к количеству серебра удовлетворяло соотношению $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ (по массе) = 5, и $1,7 \text{ г}$ водного 25% -ного раствора гидроксида тетраметиламмония; полученную текучую среду перемешали; поместили эту текучую среду в автоклав и провели ее гидротермическую обработку при 130°C в течение 10 часов. В результате высушенный

при 100°C золь представлял собой порошок, анализ которого методом рентгеновской дифракции показал наличие пика оксида титана типа анатаза. Кроме того, для оценки степени изменения цвета полученного золя, соответствующего настоящему изобретению, была определена величина показателя светлоты ΔL , равная 2,24.

Пример 3

Титановый гель подготовили путем добавления водного раствора аммиака ($\text{NH}_3 = 3,0\%$) в водный раствор тетрахлорида титана ($\text{TiO}_2 = 0,5\%$) при перемешивании. Гель отфильтровали и промывали гель водой до тех пор, пока концентрация хлорид-ионов в фильтрате не стала 100 частей на миллион или менее относительно титанового геля (TiO_2). Титановый золь, содержащий 6,2% TiO_2 , получили, поместив этот гель в автоклав, где его подвергли гидротермической обработке при 120°C в течение 24 часов. Золь, соответствующий настоящему изобретению, получили путем добавления к 200 г золя, полученного на предыдущей стадии, оксида серебра и гидроксида меди в соотношении, показанном в таблице 1, и 1,7 г водного 25%-ного раствора гидроксида тетраметиламмония; полученную текучую среду перемешали. В результате высушенный при 100°C золь представлял собой порошок, анализ которого методом рентгеновской дифракции показал наличие пика оксида титана типа анатаза. Кроме того, для оценки степени изменения цвета полученного золя, соответствующего настоящему изобретению, определили величину показателя светлоты ΔL .

Каждый из образцов золя, соответствующего настоящему изобретению, выдержали при комнатной температуре в течение месяца и исследовали его внешний вид. Все образцы оказались устойчивыми, без признаков осаждения.

Таблица 1			
Ag ₂ O, %	CuO, %	CuO/Ag ₂ O (по массе)	Величина показателя светлоты ΔL
2,00	1,00	0,5	22,23
1,00	2,00	2	8,55
0,5	2,50	5	0,43
0,34	2,66	8	0,06
4,66	2,34	0,5	13,27
2,34	4,66	2	9,12
1,16	5,84	5	1,69
0,77	6,23	8	0,27

Примечание: в этой таблице Ag₂O % и CuO % даны по отношению к TiO₂

Сравнительный пример 2

Титановый гель подготовили путем добавления водного раствора аммиака ($\text{NH}_3 = 3,0\%$) в водный раствор тетрахлорида титана ($\text{TiO}_2 = 0,5\%$) при перемешивании. Суспензию титанового геля, содержащего 6,2% TiO_2 , получили путем фильтрования подготовленного титанового геля и промывки этого геля водой до тех пор, пока концентрация хлорид-ионов в фильтрате не стала 100 частей на миллион или менее относительно титанового геля (TiO_2). К 200 г этой суспензии добавили 0,1 г оксида серебра и 0,6 г гидроксида меди, полученную суспензию хорошо перемешали. Затем эту суспензию поместили в автоклав, где ее подвергли гидротермической обработке при 130°C в течение 10 часов. В результате суспензия зажелировалась, и золь получен не был.

Сравнительный пример 3

Титановый гель подготовили путем добавления водного раствора аммиака ($\text{NH}_3 = 3,0\%$) в водный раствор тетрахлорида титана ($\text{TiO}_2 = 0,5\%$) при перемешивании. Суспензию титанового геля, содержащего 6,2% TiO_2 , получили путем фильтрования

подготовленного титанового геля и промывки этого геля водой до тех пор, пока концентрация хлорид-ионов в фильтрате не стала 100 частей на миллион или менее относительно титанового геля (TiO_2). К 200 г этой суспензии добавили 0,1 г оксида серебра, 0,6 г гидроксида меди и 0,3 г моноэтаноламина, полученную суспензию перемешали. Затем эту суспензию поместили в автоклав, где ее подвергли гидротермической обработке при 130°C в течение 10 часов. В результате был получен золь. Высушенный при 100°C золь представлял собой порошок, анализ которого методом рентгеновской дифракции показал наличие пика оксида титана типа анатаза. Кроме того, для оценки степени изменения цвета полученного золь, соответствующего настоящему изобретению, определили величину показателя светлоты ΔL , которая была равна 4,82.

Однако через 7 дней выдерживания при комнатной температуре вязкость полученного золь увеличилась, и золь зажелировался.

Пример 4

К золю фотокаталитически активного оксида титана, полученному в примере 1, добавили жидкое стекло и воду, смесь перемешали. Таким образом была получена композиция фотокаталитически активного покрытия. Композиция фотокаталитически активного покрытия имела следующий химический состав:

Фотокаталитически активный оксид титана (содержащий Ag_2O и CuO)	13-30%
SiO_2	45-70%
Na_2O	0-20%
Li_2O	0-20%
K_2O	0-20%

Отношение TiO_2 к SiO_2 в композиции покрытия поддерживали в диапазоне от 1 до 3, содержание в композиции покрытия твердых веществ поддерживали равным 0,5%. Композицию покрытия нанесли напылением на глазурованную кафельную плитку, высушили путем нагревания плитки до 800°C на одну минуту и разрезали на испытательные образцы размером 50 мм по стороне. Затем испытательные образцы подвергли испытанию на антибактериальную активность. В результате проведения испытания антибактериальной активности при условиях, приведенных в таблице 2, величины антибактериальной активности R_L и R_D составили соответственно 4,3 и 2,5.

Пример 5

Композицию фотокаталитически активного покрытия получили следующим образом: к золю фотокаталитически активного оксида титана, полученному в примере 1, добавили эмульсию акриловой смолы, пигмент - оксид титана, тальк, волокнистый пигмент, коллоидный оксид кремния и воду; смесь перемешали. Композиция фотокаталитически активного покрытия имела следующий химический состав:

Фотокаталитически активный оксид титана (содержащий Ag_2O и CuO)	0,05-5%
Акриловая смола	30-50%
Пигмент (белый)	30-40%
Тальк	5-10%
Волокнистый пигмент	5-10%
SiO_2	5-20%

Отношение TiO_2 к акриловой смоле в композиции покрытия поддерживали в диапазоне от 1 до 200, содержание в композиции покрытия твердых веществ поддерживали равным 50%. Композицию покрытия нанесли валиком на алюминиевую основу, высушили при комнатной температуре в течение семи дней и разрезали на испытательные образцы размером 50 мм по стороне. Затем испытательные образцы подвергли испытанию на антибактериальную активность. В результате проведения испытания антибактериальной активности при условиях, приведенных в таблице 2, величины антибактериальной активности R_L и R_D составили соответственно 4,0 и 4,1.

Таблица 2		
	Пример 4	Пример 5
Основа	Глазурованная плитка	Алюминиевый лист
Тип источника света	Люминесцентная лампа невидимого излучения (351 нм)	
Прибор для измерения освещенности ультрафиолетовым излучением	Прибор для измерения яркости УФ-излучения	
Тип клейкой пленки	35×35 мм ²	40×40 мм ²
Условия облучения	0,1 мВт/см ² 4 часа	0,25 мВт/см ² 2 часа
Тип использованных в испытании грибов	Escherichia coli; NBRC3972	
Питательная среда	1/500 NB	
Разбавленный раствор	SCDLP	BS
Отобранная жидкость	10 мл SCDLP	
Температура выдерживания	25±1 °C	
Метод отбора	Смыв	
Доза засеваания	0,12 мл	0,1 мл
Количество живых бактерий в жидкости с тест-бактериями	1,5×10 ⁶ шт/мл	1,8×10 ⁶ шт/мл
A	1,8×10 ⁵ шт	1,8×10 ⁵ шт
B_L	2,1×10 ⁵ шт	2,0×10 ⁵ шт
C_L	<10 шт	13 шт
R_L	4,3	4,0
B_D	2,4×10 ⁵ шт	2,4×10 ⁵ шт
C_D	7,1×10 ² шт	<10 шт
R_D	2,5	4,1

Формула изобретения

1. Золь фотокаталитически активного оксида титана, содержащий фотокаталитически активный оксид титана, серебро, медь и гидроксид четвертичного аммония, где содержание серебра относительно оксида титана, выраженное как Ag_2O/TiO_2 , составляет 0,1-5 мас.%, а доля меди относительно количества серебра, выраженная как CuO/Ag_2O (по массе), составляет 1-30.

2. Золь фотокаталитически активного оксида титана по п.1 с величиной показателя светлоты ΔL , равной 10 или менее при облучении светом с длиной волны в диапазоне от 300 до 400 нм.

3. Золь фотокаталитически активного оксида титана по п.1 или 2, в котором гидроксид четвертичного аммония представляет собой гидроксид тетраметиламмония.

4. Золь фотокаталитически активного оксида титана по п.1 или 2, в котором содержание гидроксида четвертичного аммония составляет 0,01-0,1 моль на 1 моль оксида титана (TiO_2).

5. Композиция фотокаталитически активного покрытия, содержащая золь фотокаталитически активного оксида титана по любому из пп.1-4, диспергированный в связующем.

6. Деталь с композицией фотокаталитически активного покрытия по п.5, нанесенной на поверхность основы.

7. Способ изготовления детали с фотокаталитически активным покрытием, включающий стадию нанесения композиции по п.5 на поверхность основы.

5

8. Применение композиции по п.5 для изготовления детали с фотокаталитически активным покрытием.

10

15

20

25

30

35

40

45

50