



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **102241**

(13) **C2**

(51) МПК

B05D 3/02 (2006.01)

C04B 28/26 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

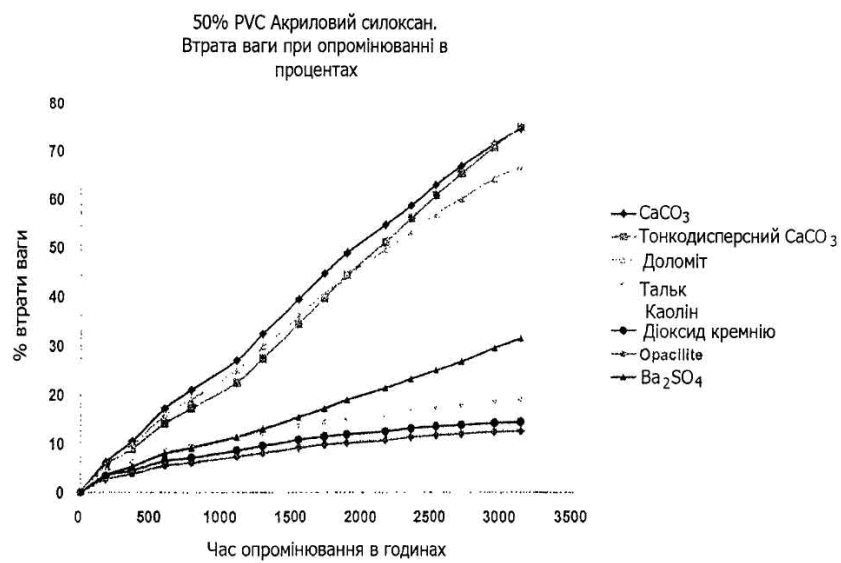
(21) Номер заявки:	а 2010 10379	(72) Винахідник(и):	Стратон Джон (GB), Гудвін Грем (GB)
(22) Дата подання заявки:	04.08.2008	(73) Власник(и):	КРИСТАЛ ЮСА ІНК., 20 Wight Avenue, Suite 100, Hunt Valley, MD 21030, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.06.2013	(74) Представник:	Слободянюк Алла Василівна, реєстр. №25
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	12/022,823	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2007/0167551 A1, 19.07.2007 US 2005/0239934 A1, 27.10.2005 US 6 315 963 B2, 16.05.2006 EP 1 652 827 A1, 03.05.2006 WO2006/030250 A2, 23.03.2006 WO 2005/082810 A1, 09.09.2005 WO 03/101913 A1, 11.12.2003
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	30.01.2008		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	11.10.2010, Бюл.№ 19		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.06.2013, Бюл.№ 12		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/US2008/072120, 04.08.2008		

(54) КОМПОЗИЦІЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Розкриті композиції самоочисного покриття, які очищають навколишнє середовище, які містять наповнювач, який містить суміш карбонату кальцію і одного або більше додаткових наповнювачів. Покриття винаходу демонструють кращу довговічність і непрозорість, не впливаючи на фотокаталітичне видалення сполук NO_x.

UA 102241 C2



Фиг. 1

Галузь техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід відноситься до композицій для створення фотокаталітичного покриття на поверхні. Точніше, винахід відноситься до композицій самоочисних покриттів, які очищають навколишнє середовище, містять частинки фотокаталітичного діоксиду титану і наповнювача, який включає суміш карбонату кальцію та замінюючого карбонат кальцію наповнювача.

Відомий рівень техніки

Діоксид титану є світлочутливим матеріалом, який широко використовується як пігмент в покриттях, в пластиковому папері і чорнилі. При застосуванні його як пігменту зазвичай світлочутливі властивості є небажаними і пігментний діоксид титану зазвичай отримують способами, які пригнічують світлочутливість матеріалу. Діоксид титану отримують в двох кристалічних фазах, рутилу і анатазу, які відрізняються структурою решітки, показником заломлення і питомою вагою. Фаза рутилу є стійкішою фазою і є кращою для використання як пігментів, тому що у пігментів з рутилу вищий показник заломлення, ніж у аналогів з анатазу, що приводить до більшої непрозорості і білизни.

Діоксид титану у формі анатазу зазвичай є більш світлочутливим, ніж форма рутилу і використовується у фотокаталітичних застосуваннях, тоді як форма рутилу використовується як пігмент. Фотокаталітичні властивості діоксиду титану є результатом перенесення електронів з валентної зони в зону провідності під опромінюванням ультрафіолетом (УФ) і близьким до УФ. Реакційноздатні пари електрон-дірка, які при цьому виникають, мігрують до поверхні частинок діоксиду титану, де дірки окислюють адсорбовану воду з утворенням реакційноздатних гідроксильних радикалів і електрони відновлюють адсорбований кисень з утворенням супероксидних радикалів, які обидва можуть руйнувати NO_x і леткі органічні сполуки (VOCs) в повітрі. Завдяки цим властивостям фотокаталітичний діоксид титану використовувався в покриттях і т. ін., для видалення забруднювачів з повітря. Також перевага таких покриттів полягає у тому, що вони є самоочисними, оскільки забруднення (жир, цвіль, грибки, водорості тощо) також окислюються на поверхні.

WO 2005/083014, WO 2006/030250 і WO 2005/083013 Гудвіна (Goodwin) та ін. описують самоочисні покриття, які очищають навколишнє середовище, які містять фотокаталітичний TiO_2 .

Коли молекули NO_x окислюються частинками, які отримуються фотокаталітичною реакцією, утворюються азотна і азотиста кислоти. Кислоти нейтралізуються до нітритів і нітратів лужними наповнювачами або розчинниками, присутніми в композиціях покриття, які видаляються у вигляді осаду. Наповнювачем, який найбільш широко використовується, є карбонат кальцію.

Композиції покриття, які містять фотокаталітичний діоксид титану, можуть бути виготовлені з використанням різних типів органічних зв'язуючих або систем на основі смоли. За відсутності інших матеріалів органічні зв'язуючі розкладаються УФ світлом до діоксиду вуглецю, води і азотовмісних сполук, якщо вони є, що приводить до руйнування покриття. Ця проблема ускладнюється, коли покриття піддається інтенсивному УФ опромінюванню прямим сонячним світлом, що має місце у випадку з фарбою для зовнішніх робіт. Такі покриття часто формуються з неорганічними зв'язуючими або з органічними полімерами, які є стійкими до фотокаталітичного окислення при відносно низьких концентраціях каталізатора. Раніше покриття, які містять фотокаталітичний діоксид титану, готували з полімерами на основі силікону, такими як, силосанові полімери, із-за високої стійкості цих матеріалів у присутності активних сполук, отриманих фотокаталітичними реакціями. Використання зв'язуючих, які містять полімери виключно на основі силікону, небажано, тому що полімери на основі силікону значно дорожчі в порівнянні з іншими органічними полімерами, такими як акрилові полімери або полімери на основі стиролу. Багато отримати рентабельну фотокаталітичну композицію покриття, яка містить знижену кількість полімеру на основі силікону, змішаного з дешевшим органічним полімером. Проте змішування органічних полімерів з полімерами на основі силікону приводить до нижчої довговічності композиції покриття.

Тому існує потреба в удосконаленій композиції фотокаталітичного покриття з покращеними довговічністю і оптичними властивостями, з нижчою вартістю, при збереженні здатності видаляти кислі побічні продукти фотокаталітичних реакцій окислення NO_x .

Попереднє обговорення представлено виключно для забезпечення кращого розуміння характеру проблем відомого рівня техніки і не повинне жодним чином розглядатися, як визнання відомого рівня техніки і всіх цитованих посилань в описі як "прототипу" винаходу.

Короткий виклад сутності винаходу

Композиції самоочисного покриття, які очищають навколишнє середовище, запропоновані даним винаходом містять каталітичний діоксид титану, зв'язуюче, яке містить полімер на основі силікону і компонент наповнювача, який містить суміш карбонату кальцію і один або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів. Композиції покриття запропоновані винаходом

демонструють покращену довговічність і непрозорість з нижчою вартістю, зберігаючи при цьому здатність видаляти NO_x з навколишнього середовища і нейтралізувати кислі побічні продукти фотокаталітичного окислення NO_x .

У одному здійсненні, композиції покриття додатково містять пігмент, який може бути пігментним діоксидом титану або сумішшю діоксиду титану з одним або більшим числом пігментів.

Зв'язуюче композицій запропонованих винаходом зазвичай також містить органічний полімер на додачу до полімеру на основі силікону. Винахід також включає композиції, які містять компонент зв'язуючого, яке містить полімер на основі силікону і суміші органічних полімерів або співполімерів. У деяких здійсненнях винаходу органічний полімер є стироловим полімером або співполімером або акриловим полімером або співполімером. Бажано органічний полімер або співполімер є стирол-акриловим співполімером.

Один або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів в композиціях винаходу можуть бути будь-яким наповнювачем, відмінним від карбонату кальцію, який покращує довговічність покриття, що виготовляється, коли композицію наносять на основу, приклади якої включають, але не обмежуються наступними, каолін, діоксид кремнію, тальк, кварц і барит. Каолін "імпульсного кальцинування" є особливо придатним для композицій запропонованих винаходом. У деяких здійсненнях компонент наповнювача в композиціях включає суміш карбонату кальцію і один або більше число замінюючих карбонат кальцію наповнювачів в об'ємному відношенні близько 50:50-90:10 або близько 65:35-75:25 карбонату кальцію до замінюючого карбонат кальцію наповнювача.

Композиції винаходу можуть використовувати фотокаталітичний діоксид титану в будь-якій формі, включаючи форми рутилу і анатазу або їх суміші. Як правило, фотокаталітичний діоксид титану знаходиться у формі анатазу. Бажано фотокаталітичний діоксид титану власне не містить форми рутилу. У одному здійсненні фотокаталітичний діоксид титану містить близько 2-10 % об. PVC (об'ємної концентрації пігменту) сухої композиції.

У одному здійсненні композиції покриття запропоновані винаходом включають компонент зв'язуючого, який містить суміш полісилоксанового полімеру та стирол-акрилового співполімеру і компоненту наповнювача, який містить суміш карбонату кальцію і каолін "імпульсного кальцинування". У одному здійсненні композиції винаходу компонент зв'язуючого містить суміш полісилоксанового полімеру і стирол-акрилового співполімеру в об'ємному відношенні близько 50:50-70:30 полісилоксанового полімеру до стирол-акрилового співполімеру. У інших здійсненнях компонент наповнювача композиції містить суміш карбонату кальцію, і каолін імпульсного кальцинування в об'ємному відношенні близько 60:40-80:20 або близько 60:40-70:30 карбонату кальцію до каоліну.

Ці та інші аспекти даного винаходу будуть більш зрозумілими з наступного детального опису і наведених фігур.

Короткий опис креслень

Фіг. 1 представляє графік залежності довговічності покриття, які отримуються з композицій покриття, від природи наповнювачів.

Фіг. 2 представляє графік залежності довговічності покриття від вмісту силоксанового зв'язуючого.

Фіг. 3 представляє графік залежності довговічності покриття від вмісту карбонату кальцію як наповнювача.

Фіг. 4 представляє графік залежності видалення NO_x від вмісту карбонату кальцію як наповнювача.

Детальний опис

У кращому здійсненні, даний винахід пропонує композицію покриття, яка містить фотокаталітичний діоксид титану, суміш зв'язуючого на основі силікону і органічного зв'язуючого і компонент наповнювача, який містить суміш карбонату кальцію і один або більш замінюючих карбонат кальцію наповнювачів. Композиції покриття запропоновані винаходом дають покриття при нанесенні на основу з чудовою довговічністю і покращеною непрозорістю з нижчою вартістю, зберігаючи при цьому здатність видаляти NO_x з навколишнього середовища і нейтралізувати кислі побічні продукти фотокаталітичного окислення NO_x .

Фотокаталітичні композиції покриття можуть бути приготовані з багатьма зв'язуючими або системами на основі смол. Зазвичай ці композиції покриття містять зв'язуючі на основі силікону, такі як полісилоксанові полімери, які показують хорошу стійкість в умовах фотокаталітичних окислювально-відновних реакцій. Органічні зв'язуючі, які складаються тільки з вуглецю, водню, кисню і азоту, швидко окислюються фотокаталітичним діоксидом титану в присутності УФ світла до води, діоксиду вуглецю і азотовмісних сполук, що приводить до руйнування покриття.

Хоча у композицій покриття, які містять полімери силоксанового типу, чудова довговічність, вартість полімерів силоксанового типу є значно вищою, ніж вартість інших органічних полімерів, таких як стиролові або акрилові полімери. Тому бажано отримувати композиції покриття, де кількість полімеру силоксанового типу є нижчою за рахунок другого органічного полімеру для зниження вартості початкових матеріалів композиції покриття. Проте розбавлення полімеру силоксанового типу органічним полімером, який складається тільки з вуглецю, водню і кисню, негативно впливає на довговічність отриманого покриття. Наприклад, витримування покриття, що складається з 100 % силоксанового полімеру, протягом 2000 годин в атмосферній камері Atlas приводить до втрати ваги 126 мг/100 см^2 , тоді як витримування покриття на основі стирол/акрилового співполімеру приводить до втрати ваги 419 мг/100 см^2 . Використання суміші силоксанових полімерів з органічними полімерами в композиціях покриття покращує довговічність відповідних покриттів в порівнянні з композиціями на основі одного органічного полімеру, але все-таки приводить до поступового зменшення довговічності із зменшенням концентрації силоксанового полімеру.

Фотокаталітичні композиції покриття також зазвичай містять неорганічні заповнювачі або наповнювачі. У застосуванні до полімерів або пластмас ці компоненти зазвичай позначаються як заповнювачі, тоді як в покриттях вони позначаються як наповнювачі. Деякі наповнювачі також можуть забезпечувати вкриваючу здатність і властивості пігментів. У більшості наповнювачів нейтральний колір. Лужні наповнювачі є особливо корисними, оскільки вони можуть нейтралізувати кислі сполуки, такі як азотна і азотиста кислоти, які утворюються фотокаталітичним окисненням NO_x . Нітрит і нітрати, отримані нейтралізацією азотної і азотистої кислот, розчиняються і видаляються з покриття при контакті з водою. Будь-який лужний наповнювач здатний до реакції з азотистою або азотною кислотою, включаючи карбонати, такі як карбонат кальцію, карбонат цинку, карбонат магнію і їхні суміші. Лужним наповнювачем, який найбільш широко використовується в застосуваннях покриттів, є карбонат кальцію.

Несподівано було встановлено, що втрата довговічності покриттів, які містять суміш полімеру силоксанового типу з органічним полімером, може бути відновлена частковою заміною частини карбонату кальцію в компоненті наповнювача одним або більшим числом замінюючих карбонат кальцію наповнювачів. Замінюючі карбонат кальцію наповнювачі можуть бути наповнювачем будь-якого типу, відмінного від карбонату кальцію, який приводить до кращої довговічності покриття, отриманого з композиції покриття. Перелік замінюючих карбонат кальцію наповнювачів включає, але не обмежений, фарфоровою глиною, каоліном, діоксидом кремнію, тальком, кварцом і баритом (сульфат барію). Крім того, використання суміші карбонату кальцію і одного або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів приводить до композиції покриття, яка надає кращої непрозорості. Тому композиції покриття запропоновані винаходом також дозволяють понизити вміст пігментного діоксиду титану без зниження непрозорості системи, знижуючи, крім того, вартість початкових матеріалів композицій покриття.

Визначення

Всі терміни, які використані в описі, мають звичайне значення, якщо не зазначено іншого.

Всі посилання на «% мас.» у описі відносяться до вагових % від загальної композиції покриття, включаючи розчинник, а не висохлої фарби, якщо не зазначено іншого.

Термін «% об.» або "об'ємна концентрація пігменту" (PVC), відповідно до того, як він використовується у описі відносяться до об'ємних % сухої фарби або покриття, якщо не зазначено іншого.

Термін " NO_x " відноситься до NO (оксид азоту) і NO_2 (діоксид азоту) разом або окремо.

Термін "каолін імпульсного кальцинування" відноситься до каоліну, отриманого процесом кальцинації з швидким нагріванням.

Термін "наповнювач" має загальноприйняте значення відомого рівня техніки. Відповідно до використання в описі, термін "наповнювач" відноситься до неорганічного матеріалу або суміші неорганічних матеріалів з показниками заломлення, подібним до середовища покриття, так що зазвичай вони прозорі в середовищі покриття нижче критичної об'ємної концентрації пігменту, але характеризуються істотною непрозорістю (хоча нижчою, ніж TiO_2) вище за критичну об'ємну концентрацію пігменту. Вартість матеріалів наповнювача зазвичай нижча від вартості пігментів, включаючи TiO_2 , і дозволяє замінювати частину пігменту в деяких ситуаціях.

Термін "критична об'ємна концентрація пігменту" (CPVC) має загальноприйняте значення відомого рівня техніки, таке як точка, в якій полімеру достатньо тільки для змочування частинок пігменту або тільки для забезпечення суцільного середовища частинок пігменту і полімеру. Нижче CPVC полімеру достатньо для змочування пігменту і вище CPVC - недостатньо.

Термін "аліфатичний" має загальноприйняте значення відомого рівня техніки і включає без обмеження вуглеводні з прямим ланцюгом, розгалужені або циклічні, які є повністю насиченими

або які містять один або більше ненасичених ділянок, але які не є ароматичними. Не обмежуючі приклади аліфатичних груп включають заміщену або незаміщену лінійну, розгалужену або циклічну алкільну, алкенільну і алкінільну групи і їх змішані варіанти, такі як (циклоалкіл) алкіл, (циклоалкеніл) алкіл або (циклоалкіл) алкеніл.

5 Термін "алкіл" має загальноприйняте значення і включає прямий, розгалужений, або циклічний, первинний, вторинний, або третинний вуглеводень.

Термін "арил" має своє загальноприйняте значення відомого рівня техніки і включає будь-яке моноциклічне, біциклічне або трициклічне вуглецеве кільце(я), в якому, щонайменше, одне кільце є ароматичним відповідно до правила Хюкеля (Huckel) $4n+2$ і включає феніл, біфеніл або нафтил.

10 Термін "гетероарил" має своє загальноприйняте значення і включає ароматичне кільце, яке містить, щонайменше, одну сірку, кисень, азот або фосфор в ароматичному кільці.

Термін "аракил", якщо не зазначено іншого, відноситься до арильної групи, як це визначено вище, зв'язаної з молекулою через алкільну групу, як визначено вище.

15 Термін "алкарил" якщо не зазначено іншого, відноситься до алкільної групи, визначеної вище, зв'язаної з молекулою через арильну групу, визначену вище.

На додачу до фотокаталітичних частинок діоксиду титану, композиції покриття даного винаходу зазвичай містять інші компоненти, відомі фахівцям в даній галузі техніки. Фотокаталітичні композиції покриття можуть включати загусники, диспергуючі агенти, піногасники, один або більше опалесцюючих компонентів, наповнювачі, зв'язуючі, такі як силосанові або акрилові полімери, коалесцювальні добавки і стабілізатори, також як інші компоненти, які використовуються в композиціях покриттів відомого рівня техніки.

20 Будь-яка форма діоксиду титану може використовуватися в композиціях покриття винаходу, включаючи форми анатазу або рутилу. Крім того, можуть використовуватися суміші форм діоксиду титану рутилу і анатазу. Фотокаталітичні композиції покриття запропоновані винаходом включають частинки фотокаталітичного діоксиду титану (TiO_2), які здатні утворювати пари електрон-дірка при електромагнітному опромінюванні, особливо ультрафіолетовим (УФ), близьким до УФ і/або видимим світлом. Бажано, у фотокаталітичного діоксиду титану є істотна фотоактивність у видимому світлі.

30 Частинки фотокаталітичного діоксиду титану для використання в композиціях покриття бажано знаходяться в кристалічній формі анатазу через її високу фотоактивність, вищу ніж у форми рутилу. "Бажано" означає, що вміст анатазу в частинках діоксиду титану фарби більше 50 % мас, хоча бажано, щоб вміст анатазу складав більше близько 80 %, і краще більше близько 90 %, або більше 95 %. У деяких здійсненнях частинки фотокаталітичного діоксиду титану композицій будуть власне чистою формою анатазу, що означає, що вміст кристалічної форми рутилу менший, ніж близько 5 %, точніше, менший ніж, приблизно, 2,5 %, і краще, менший ніж, приблизно, 1 % мас. У деяких здійсненнях частинки фотокаталітичного діоксиду титану будуть вільні від форми рутилу, що означає, що кристалічна форма рутилу кристалографічно не виявляється. Іншими словами, частинки фотокаталітичного діоксиду титану можуть включати 100 % форми анатазу. Ступінь кристалічності і природу кристалічної фази визначають рентгенографією. У інших здійсненнях фотокаталітичний діоксид титану у формі рутилу може використовуватися як єдине джерело фотокаталізатора, або в комбінації з фотокаталітичним діоксидом титану у формі анатазу.

45 Середній розмір частинок фотокаталітичного діоксиду титану для використання в композиціях покриття зазвичай такий, що дозволяє частинкам поглинати і розсіювати ультрафіолетове світло. Якщо розміри частинок стають дуже маленькими, ширина забороненої зони між валентною зоною і зоною провідності знижується. Таким чином, було встановлено, що частинки діоксиду титану з достатньо малими розмірами, здатні поглинати світло у видимій частині спектру. Розмір частинок діоксиду титану для включення до фарби запропонованої винаходом зазвичай складає близько 1-150 нм. У деяких здійсненнях розмір частинок фотокаталітичного діоксиду титану складає від близько 5 до близько 20 нм, 25 нм, 30 нм або до близько 40 нм. У кращому здійсненні, розмір частинок діоксиду титану у фарбі складає близько 5-15 нм і, краще, близько 5-10 нм. Посилання в описі на розмір частинок діоксиду титану (або кристалітів) слід розуміти, як середній розмір частинок діоксиду титану. У випадках, коли перед розміром частинок стоїть термін "біля", слід розуміти, що включаються дещо більші або менші розміри частинок, ніж указане значення для урахування експериментальних помилок, притаманних вимірюванню, і різниці між різними методами вимірювання розміру частинок, що є очевидним для фахівців в даній галузі техніки. Діаметр може бути вимірний, наприклад, просвічуючою електронною мікроскопією (TEM), а також рентгенографічно (XRD).

Альтернативно частинки можуть бути охарактеризовані площею поверхні. Зазвичай порошкоподібний фотокаталізатор діоксиду титану повинен мати площу поверхні, виміряну будь-яким придатним методом, включаючи БЕТ за 5 точками, більше ніж близько 20 м²/г. Зазвичай площа поверхні частинок фотокаталітичного діоксиду титану складає більше близько 50 м²/г або більше близько 70 м²/г. У кращих здійсненнях площа поверхні частинок діоксиду титану більша близько 100 м²/г, і бажано більша близько 150 м²/г. У деяких здійсненнях площа поверхні фотокаталізатора діоксиду титану більша ніж близько 200 м²/г, більша ніж близько 250 м²/г або навіть більша ніж близько 300 м²/г.

Було встановлено, що фотокаталітичний діоксид титану, Millennium Inorganic Chemicals, що поставляється, з позначеннями Pc50, Pc105, PCS300, SP300N і PC500, є особливо корисним для включення до композиції покриття запропонованого винаходом. PCS300 і SP300N є дисперсією діоксиду титану у формі 100 % анатазу у воді з середнім розміром кристалітів близько 5-10 нм. PC500 також є 100 % анатазом у вигляді порошку діоксиду титану із вмістом TiO₂ близько 82-86 % мас, і площа поверхні якого складає близько 250-300 м²/г, за визначенням БЕТ за 5 точками, що відповідає середньому розміру частинок близько 5-10 нм. Продукт, позначений PC50 і PC105, також від Millennium Inorganic Chemicals, також буде корисним в деяких здійсненнях винаходу. Pc50 містить більше 97 % мас. діоксиду титану і Pc105 містить більше 95 % мас. діоксиду титану. Тверда форма TiO₂ для обох продуктів Pc50 і Pc100 є 100 % анатазом з площею поверхні близько 45-55 м²/г і близько 80-100 м²/г, відповідно. Звичайно, у винаході можуть бути використані інші джерела фотоактивного діоксиду титану, і фотокаталітичний діоксид титану може бути отриманий будь-яким способом відомого рівня техніки. Наприклад, способи, описані в US 4,012,338, який включений за допомогою посилання повністю, можуть бути використані для отримання фотокаталітичного діоксиду титану, вживаного в композиціях покриття винаходу.

Композиції покриття зазвичай містять близько 1-40 % фотокаталітичного діоксиду титану від об'єму сухої композиції покриття (PVC). Типовіше, композиції містять близько 2-20 % фотокаталітичного діоксиду титану від об'єму сухої композиції або близько 5-15 %, і бажано близько 2-10 % або близько 5-10 % о. У одному окремому здійсненні композиції покриття запропоновані винаходом містять близько 7,5 % фотокаталітичного діоксиду титану від об'єму сухої композиції покриття. Вищезгадані кількості фотокаталітичного діоксиду титану представляють об'єм фотокаталізатора в сухій композиції фарби тільки з урахуванням фотокаталізатора, пігменту, наповнювача і зв'язуючого.

У межі претензій винаходу входить створення композицій покриття з двома або більшим числом різних фотокаталізаторів діоксиду титану, де, щонайменше, один, і бажано кожен з матеріалів фотокаталізатора діоксиду титану відповідає характеристикам, описаним вище. Таким чином, винахід, наприклад, включає використання бімодального фотокаталітичного матеріалу діоксиду титану, утвореного комбінацією двох різних порошків або золів діоксиду титану, причому, щонайменше, один, чи бажано обидва, мають розмір частинок і/або площу поверхні, як визначено вище. У інших здійсненнях фотокаталізатор "складається власне з" певного матеріалу діоксиду титану, розкритого в описі, що означає виключення будь-якого додаткового фотокаталізатора з активністю, що значно відрізняється, або виключення таких кількостей додаткового фотокаталізатора, які істотно впливають на довговічність, очищення навколишнього середовища або властивості фарби, що самоочищається.

Композиції покриття запропоновані винаходом на додачу до фотокаталітичного діоксиду титану можуть додатково містити один або більше пігментів. Термін "пігменти" призначений для включення без обмеження, пігментних сполук, які використовуються як фарбники, включаючи білі пігменти, також як компоненти, зазвичай відомі із сучасного рівня техніки як "опалесцюючий компонент". Включені будь-які тверді органічні або неорганічні сполуки, здатні забезпечити вкриваючі властивості покриттю, і особливо, щонайменше, одна неорганічна сполука, подібна до пігментного діоксиду титану. Такі пігменти на основі діоксиду титану розкриті в US 6,342,099 (Millennium Inorganic Chemicals Inc), розкриття якого включене до опису шляхом посилання. Зокрема, пігмент на основі діоксиду титану може бути частинками Tiona™ 595, які продаються Millennium Inorganic Chemicals Ltd. Пігментний діоксид титану може включати покриття з оксиду алюмінію, діоксиду кремнію або подібного, як пасивуючий шар на поверхні частинок.

У композиціях покриття винаходу зазвичай, але не обов'язково, об'ємна концентрація пігменту (PVC) складає близько 40-90 %, більш звичайно близько 40-70 %, і бажано, близько, 45-65 %.

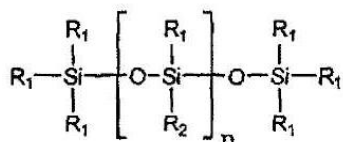
Зазвичай композиції покриття запропоновані винаходом містять одне або більше число органічних зв'язуючих, бажано полімерних органічних зв'язуючих. У найбільш широкому аспекті винаходу передбачається, що може бути використане будь-яке полімерне зв'язуюче. У одному

здійсненні полімерне зв'язуюче є полімером, який диспергує у воді, включаючи, але не обмежуючись латексними зв'язуючими, такими як природний латекс, неопреновий латекс, нітрильний латекс, акриловий латекс, вініл-акриловий латекс, стирол-акриловий латекс, бутадієн-стирольний латекс тощо. Даний винахід охоплює композиції, які містять одне зв'язуюче або суміш двох або більше полімерних зв'язуючих одного класу або різних класів. Наприклад, органічні зв'язуючі можуть бути об'єднані з зв'язуючим на силіконовій основі.

Фотокаталітичні композиції покриття зазвичай містять близько 1-60 % об. зв'язуючого від композиції покриття(PVC). Ця концентрація відноситься до загального вмісту зв'язуючого в об'ємі композиції, яка може включати суміші двох або що більше зв'язуючих, так само як інші компоненти і розчинник. Більш традиційно, кількість зв'язуючого в композиції складає близько 5-50 %, близько 10-40 % або близько 15-40 % об. Бажано, кількість зв'язуючого складає близько 20 - 30 % об.

Для композицій, які містять фотокаталітичний діоксид титану, бажано включати, щонайменше, одне зв'язуюче на основі силікону із-за чудової стійкості цих полімерів до фотохімічних умов, що створюються фотокаталітичним діоксидом титану.

У деяких здійсненнях, полісилоксани відповідно до винаходу можуть бути, наприклад, поліорганосилоксанами, включаючи, але не обмежуючись такими, полідиалкілсилоксани, полідиарилсилоксани, поліалкіларилсилоксани, поліалкілалкоксисилоксани або подібні до них. У одному здійсненні винаходу зв'язуюче на силіконовій основі включає полісилоксановий полімер, представлений наступною формулою:



Де n зазвичай знаходиться в діапазоні від 5 до близько 5000, більш звичайно, близько, 500-5000, і бажано, близько, 1500-5000; і

R_1 і R_2 незалежно є аліфатичними групами, які містять алкільні групи, такі як метил, етил, пропіл, бутіл, 2-етилбутил і октил; циклоалкільні групи, такі як циклогексил і циклопентил; алкокси групи, такі як метокси і етокси; алкенільні групи, такі як вініл, пропіл, бутеніл, пентеніл і гексеніл; арильні, включаючи феніл, толіл, ксиліл, нафтил і біфеніл; аралкільні, включаючи бензил і фенілетил; алкарильні або гетероарильні групи. Будь-яка з груп R_1 і R_2 може бути необов'язково заміщена однією або більшим числом функціональних груп, включаючи, але не обмежуючись такими, галоген, ціано, нітро, аміно, алкокси, ацильною, карбоксильною або сульфонільною групами.

Придатні полісилоксанові полімери включають WACKER-Chemie GMBH, які продаються під торговою маркою Silres® BS45, які є алкілсиліконовою смолою, що поставляється у вигляді емульсії у воді, яка містить 30 - 60 % мас. поліметилетоксисилоксану.

Компонент зв'язуючого композицій покриття запропонованих винаходом зазвичай містить полісилоксановий полімер і необов'язково додаткове зв'язуюче до відношення об'ємів близько 20:80-100:0 полісилоксанового полімеру до додаткового зв'язуючого. Частіше компонент зв'язуючого композицій містить суміш полісилоксанового полімеру і додаткового зв'язуючого у відношенні близько 40:60-80:20 або близько 40:60-70:30 полісилоксанового полімеру до додаткового зв'язуючого. Бажано, компонент зв'язуючого краще містить суміш полісилоксанового полімеру і додаткового зв'язуючого у відношенні об'ємів полісилоксанового полімеру до додаткового зв'язуючого, близько 50:50-70:30.

У одному здійсненні винаходу полісилоксановий полімер може бути змішаний з органічним зв'язуючим. Придатні органічні зв'язуючі включають органічні полімери, такі як стиролові полімери або стирол/бутадієнові співполімери; акрилові полімери і співполімери, включаючи алкілакрилати і метакрилати, полімери акрилової кислоти і метакрилової кислоти, акрилонітрильні і акриламідні полімери тощо; і полівінілацетатні полімери. У одному здійсненні зв'язуюче містить суміш полісилоксанового полімеру і стирол-акрилового співполімеру.

Придатні органічні полімери також включають, але не обмежені, метилметакрилатом, стиролом, полімером метакрилової кислоти 2-гідроксиетилакрилат (CAS# 70677-00-8), акриловою кислотою, метилметакрилатом, стиролом, гідроксиетилакрилатом, полімером (CAS# 7732-38-6) бутилакрилату, бутилакрилатом, полімером гідроксиетилакрилату (CAS# 25951-38-6), бутилакрилатом, 2-етилгексилакрилатом, полімером акрилової кислоти (CAS# 42398-14-1), полімером бутилакрилату (CAS# 25767-47-9), бутилакрилатом, 2-етилгексилакрилатом, полімером 3 метакрилової кислоти (CAS# 31071-53-1), карбоксильованими бутадієн-стирольними полімерами, полімерами і співполімерами полівінілового спирту, полімерами і

співполімерами полівінілацетату і тому подібним. Комбінації більш ніж одного органічного зв'язуючого також представляються корисними в здійсненні винаходу.

У деяких здійсненнях, органічний полімер може бути вибраний серед співполімерів стирол/бутадієну, і полімерів і співполімерів ефірів акрилової кислоти і, зокрема, співполімерів полівінілакрилових і стирол/акрилових ефірів. У даному винаході, стирол-акриловий співполімер включає співполімери стирол/акрилових ефірів. Було встановлено, що стирол-акрилова емульсія, яка продається під торговою маркою ACRONAL™ 2 90D (BASF) є особливо ефективною як органічне зв'язуюче в композиціях покриття запропонованих винаходом.

Композиції покриття запропоновані винаходом зазвичай також включають заповнювачі або наповнювачі, які служать для загущення плівок покриття і підтримування структури композицій покриття. Деякі наповнювачі також можуть забезпечити вкриваючу здатність і виступати як пігменти, особливо вище від критичної об'ємної концентрації пігменту, і більшість наповнювачів нейтрального кольору. Звичайно, як наповнювачі включають глини, такі як каолін, фарфорові глини, тальк, кварц, барит (сульфат барію) і карбонати, такі як карбонат кальцію, карбонат цинку, карбонат магнію або їх суміші.

Деякі наповнювачі є лужними і здатні нейтралізувати кислі сполуки, такі як азотна і азотиста кислоти, які утворюються при фотокаталітичному окисленні NO_x . Нітрит і нітрати, що утворюються при нейтралізації азотної і азотистої кислот, розчиняються і віддаляються з покриття при контакті з водою. Наповнювачі, які здатні видаляти кислі побічні продукти каталітичного окислення NO_x , можуть бути будь-якими лужними сполуками, які здатні реагувати з азотистою або азотною кислотою, і включають карбонати, такі як карбонат кальцію, карбонат цинку, карбонат магнію та їх суміші. Карбонат кальцію є найзвичайнішим лужним наповнювачем в застосуванні покриттів.

Немає обмежень на кількість наповнювача, який використовується в композиціях, проте зазвичай композиції покриття запропоновані винаходом містять близько 1-60 % об. наповнювача (PVC). Частіше композиції містять близько 5-30 % або близько 10-40 %. Бажано композиції містять біля 20-40 % або близько 25-35 % о. наповнювача.

Несподівано було встановлено, що коли у фотокаталітичних композиціях покриття використовується суміш карбонату кальцію і одного або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів, довговічність отриманого покриття перевершує довговічність ідентичних композицій, де як наповнювач використовується тільки карбонат кальцію. Використання суміші карбонату кальцію і замінюючого карбонат кальцію наповнювача приводить до кращої довговічності фотокаталітичного покриття, що дозволяє замінити частину зв'язуючого на основі силікону в композиції з органічним зв'язуючим, не погіршуючи довговічності покриття. Довговічність композицій покриття оцінюється втратою ваги покриття на одиницю площі в умовах прискорених атмосферних випробувань. Замінюючий карбонат кальцію наповнювач може бути будь-яким наповнювачем, який при об'єднанні з карбонатом кальцію покращує довговічність фотокаталітичних композицій покриття. Зазвичай замінюючий карбонат кальцію наповнювач включає, але не обмежений, каоліном, фарфоровою глиною, тальком, кварцем і баритом (сульфат барію). У переважному здійсненні додатковим наповнювачем є каолін імпульсного кальцинування. Каолін імпульсного кальцинування, особливо придатний для використання в даному винаході, продається Imerys, Ltd під торговою маркою Opacilite™. Даний винахід також передбачає заміну частини карбонату кальцію сумішшю двох або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів.

Наприклад, для фотокаталітичної композиції покриття, яка містить компонент зв'язуючого з сумішшю 60:40 (за об'ємом) полісилоксанового полімеру і стирол-акрилового співполімеру, заміна приблизно однієї третини карбонату кальцію за об'ємом на Opacilite™ призводить до зниження втрати ваги отриманого покриття, при перевірці на довговічність від близько 265 $\text{mg}/100 \text{ cm}^2$ до близько 126 mg/cm^2 . Як зазначено вище, втрата ваги 12 6 mg/cm^2 еквівалентна втраті ваги покриття, що містить 100 % силоксанового зв'язуючого. Іншими словами, втрата довговічності покриття із-за використання суміші зв'язуючого на силіконовій основі з органічним зв'язуючим усувається заміною біля однієї третини карбонату кальцію як наповнювача замінюючим наповнювачем, таким як Opacilite™. Коли компонент наповнювача містить 50:50 суміш карбонату кальцію і Opacilite™ (за об'ємом), втрата ваги покриття знижується тільки до 7 6 $\text{mg}/100 \text{ cm}^2$, істотне поліпшення довговічності навіть виходить за межі у порівнянні з довговічністю покриттів з використанням композицій з 100 % силіконом.

У одному здійсненні композиції покриття запропоновані винаходом збільшують стійкість фотокаталітичних покриттів, виготовлених так, що втрата ваги покриттів при прискорених випробуваннях з опромінюванням відповідно до методів, приведених в описі, була нижчою, щонайменше, на 20 % в порівнянні з контрольним покриттям, отриманим з композиції, яка

містить тільки карбонат кальцію як компонент покриття. У інших здійсненнях, втрата ваги покриттів, виготовлених з композицій покриття запропонованих винаходом, знижується, щонайменше, на 30 % або, щонайменше, на 40 % в порівнянні з контрольною композицією. Зазвичай довговічність покриттів, виготовлених з композицій запропонованих винаходом, збільшується так, що втрата ваги знижується, щонайменше, на 50 % або, щонайменше, 60 %. Бажано, стійкість покриттів винаходу є такою, що втрата ваги знижена, щонайменше, на 75 % або 80 % в порівнянні з контрольним покриттям, виготовленим з композиції, яка містить як наповнювач тільки карбонат кальцію.

Фіг. 1 представляє втрату ваги покриттів, виготовлених з композицій, які містять суміш зв'язуючих з відношенням 60:40 полісилоксанового полімеру до стирол-акрилового співполімера, з компонентами наповнювача, які містять декілька типів карбонату кальцію і додаткових наповнювачів, включаючи тальк, фарфорову глину (каолін), діоксид кремнію, барити (Ba_2SO_4). Фіг. показує, що заміна карбонату кальцію додатковим наповнювачем знижує втрату ваги покриття в умовах прискорених атмосферних випробувань.

Заміна лужного наповнювача, такого як карбонат кальцію, не лужними додатковими наповнювачами, ймовірно, понизить здатність очищувати навколишнє середовище фотокаталітичного покриття видаляючи кислі сполуки, проте, швидкість видалення NO_x не повинна змінитися, поки композиція містить мінімальну кількість лужного наповнювача. Було встановлено, що заміна до однієї третини карбонату кальцію на Opacilite™ в компоненті наповнювача (за об'ємом) мало впливає на швидкість видалення NO_x . Наприклад, заміна компоненту наповнювача з 100 % карбонату кальцію на суміш 80:20 карбонату кальцію і замінюючого карбонат кальцію наповнювача, наприклад, Opacilite™, знижує швидкість видалення NO_x з 69 % після 42 днів опромінювання до близько 68 % загального NO_x .

Також було встановлено, що заміна частини карбонату кальцію на один або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів призводить до кращої непрозорості покриття, за визначенням коефіцієнта розсіювання. Як приклад, зміна вмісту карбонату кальцію в компоненті наповнювача з 100 % карбонату кальцію до суміші 80:20 карбонату кальцію і Opacilite™ покращує коефіцієнт розсіювання покриття з 4,4 до 5,0. Тому в деяких здійсненнях винаходу частина карбонату кальцію замінена одним або більшим числом додаткових наповнювачів і кількість пігментного TiO_2 в композиціях покриття знижена без впливу на непрозорість покриття. Непрозорість покриття збільшується, тому що у Opacilite™ більше порожнин розсіюючих світло, ніж у карбонат кальцію. Поліпшення непрозорості при використанні Opacilite™ дозволяє понизити вміст пігментного TiO_2 . Кількість пігменту, вміст якого може бути зменшений в композиціях покриття винаходу, залежить від використаного замінюючого карбонат кальцію наповнювача та його впливу на непрозорість системи. Зазвичай композиція винаходу дозволяє понизити вміст пігментного TiO_2 (за об'ємом) близько 5-20 %. Типовіше, вміст пігменту знижений на близько 5-15 %.

Загальна кількість карбонату кальцію, яка може бути замінена замінюючим карбонат кальцію наповнювачем, не обмежена і залежить від характеристик фотокаталітичної композиції покриття, які визначаються експериментально. Наприклад, деякі замінюючі карбонат кальцію наповнювачі мають менший вплив на поліпшення довговічності покриття, ніж інші, що вимагає більшої їх кількості в композиціях. Інші замінюючі карбонат кальцію наповнювачі мають менший вплив на здатність видаляти кислі сполуки, ніж інші наповнювачі. Композиції покриття запропоновані винаходом зазвичай містять компоненти наповнювача, які включають суміш карбонату кальцію і одного або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів з відношенням об'ємів близько 40:60-90:10 або близько 50:50-75:25 карбонату кальцію до одного або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів. Залишок може включати більш ніж один наповнювач. Наприклад, для компоненту наповнювача, який містить суміш карбонату кальцію і одного або більше замінюючих карбонат кальцію наповнювачів у відношенні 75:25, значення 25 може включати суміш більше ніж один замінюючий карбонат кальцію наповнювач. Більш звичайно коли компонент наповнювача містить суміш карбонату кальцію і замінюючого карбонат кальцію наповнювача у відношенні об'ємів близько 60:40 - 80:20 або близько 60:40-70:30 карбонату кальцію до замінюючого карбонат кальцію наповнювача(ів). Бажано, композиція містить суміш карбонату кальцію і замінюючого наповнювача у відношенні близько 70:30-80:20 або близько 65:35-75:25 карбонату кальцію до замінюючих карбонат кальцію наповнювача(ів). Для фахівців в даній галузі техніки є очевидним, що загальна кількість наповнювача в композиціях покриття винаходу не обмежена і обумовлена бажаними характеристиками певної композиції.

У разі потреби, різні інші сполуки можуть бути додані до композиції винаходу, але бажано, щоб таке доповнення не погіршувало термін придатності, фотоактивність, довговічність або

стійкість до утворення плям кінцевого покриття. Приклади таких додаткових сполук включають наповнювач(i), наприклад, кварц, кальцит, глину, тальк, барит і/або Na-Al-силікат тощо; пігменти подібні до TiO_2 , літопон та інші неорганічні пігменти; диспергатори, такі як поліфосфати, поліакрилати, фосфонати, нафтен і лігнін сульфони, не кажучи про інші; змочуючі засоби, включаючи аніонні, катіонні, амфотерні і/або неіоногенні поверхнево-активні речовини; піногасники, такі, як наприклад, силіконові емульсії, вуглеводні і довголанцюгові спирти; стабілізатори, включаючи, наприклад, головним чином катіонні сполуки; коалесцювальні засоби, включаючи, але не обмежуючись такими, як стійкі в лугах складні ефіри, гліколи і вуглеводні; реологічні добавки, подібні до похідних целюлози (наприклад, карбоксиметилцелюлоза і/або гідроксietилцелюлоза), ксантанової смоли, поліуретану, поліакрилату, модифікованого крохмалю, бентоніту і інших шаруватих силікатів; водовідштовхувальні сполуки, такі як алкілсиліконати, силосани, парафінові емульсії, Li солі жирних кислот; і звичайний фунгіцид або біоцид.

Даний винахід буде описаний детальніше з посиланнями на наступні приклади. Представлені приклади винаходу носять ілюстративний характер і не призначені для обмеження.

Приклад 1

Вплив зниження концентрації полісилоксанового полімеру в зв'язуючому композиції на довговічність покриттів було перевірено виготовленням шести композицій з різним вмістом полісилоксанового полімеру, змішаного із стирол-акриловим співполімером. Загальний склад композицій приведений в таблиці 1 нижче. У таблиці 1 приведена вага (грами) компонентів композиції

Таблиця 1

Композиція №		1	2	3	4	5	6
Компонент	Функція						
Частина А							
Natrosol™ 250MR	загусник	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1
Disperx® N40	диспергатор	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Nopco NXZ	піногасник	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
PC 105	TiO_2 фотокаталізатор	20,9	20,9	20,9	20,9	20,9	20,9
Tiona™-595	TiO_2 пігмент	41,7	41,7	41,7	4,17	41,7	41,7
CaCO ₃	наповнювач	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6
Вода	розчинник	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2
Частина В							
Вода	розчинник	17,2	14,7	12,3	11,0	9,8	7,3
Silres® BS45	силоксановий полімер	75,0	60,0	45,0	30,0	15,0	0
Acronal™ 290D	стирол-акриловий полімер	0	15,0	30,0	45,0	60,0	75,0
Texanol™	коалесцюючий засіб	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Бактерицид	бактерицид	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Всього		308,2	303,3	298,4	295,9	293,4	288,4

Кожна композиція містить 15 % Tiona™ 595 пігментного TiO_2 і 7,5 % Pc105 фотокаталітичного TiO_2 (PVC), який поставляється Millennium Inorganic Chemicals. Композиції покриття виготовлені в двох частинах (частина А і В). Для частини А інгредієнти таблиці 1 послідовно додають у воду з перемішуванням, і отриману суміш далі перемішують з високим зрушенням протягом 20 хвилин. Для частини В, полісилоксанові і/або стирол-акрилові співполімери додають до води з перемішуванням з подальшим додаванням коалесцюючого засобу і бактерициду. Потім компоненти змішують мінімум п'ять хвилин. Потім частину А змішують з частиною В з високим зрушенням.

Acronal™ 290D є стирол-акриловим співполімером, який використовується як органічне зв'язуюче, що поставляється BASF. Acronal™ 290D містить 50 % мас. твердої речовини у воді. Silres® BS 45 є емульсією силіконової смоли, яка використовується як зв'язуюче і розбавляється водою без розчинника, та поставляється Wacker Chemie AG.

Кожен зразок фарби наносять з покриттям 77 г/м^2 (на основі сухої ваги покриття) на основу, і основи тестують для визначення впливу збільшення кількості стирол-акрилового співполімера на довговічність покриття.

Визначення довговічності покриття

- 5 Повна методологія визначення довговічності фарб описана в US 2007/0167551, розкриття якого включено до опису як посилання. Методологія включає прискорені випробування в атмосферній камері плівок фарби завтовшки 20 - 50 мікрон на основі з нержавіючої сталі в Сі65А атмосферній камері (Weatherometer) (Atlas Electric Deices, Chicago) під дією 6,5 кВт ксенонового джерела, яке випромінює 550 Вт/м^2 УФ при 340 нм. Температура чорної панелі складає 63°C , і воду розпилюють протягом 18 хвилин кожні 120 хвилин без темного циклу. Довговічність визначається як функція втрати ваги зразка після опромінювання. Покриття, виготовлені із кожної з композицій 1-7, представлені в таблиці 1 вище, опромінюють 2000 годин згідно протоколу випробування і визначають втрату ваги. Таблиця 2 далі представляє результати випробувань на довговічність покриттів, які містять суміші полісилоксанового полімеру і стирол-акрилового співполімера.

Таблиця 2

Композиція №	Силоксан: стирол акрилат Відношення об'ємів	Втрата ваги (мг/100 см^2)
1	100:0	126
2	80:20	178
3	60:40	265
4	40:60	328
5	20:80	363
6	0:100	419

- 20 Як показано в таблиці 2, на довговічність покриття негативно впливає збільшення частки стирол-акрилового співполімера. Як обговорено вище, органічні полімери, які містять тільки вуглець, водень і кисень швидко окислюються фотокаталітичними покриттями, з утворенням води і CO_2 . Залежність втрати ваги покриття після опромінювання як функція відсотка силоксанового полімеру лінійна. Графік втрати ваги як функція процентного вмісту полісилоксану представлена на Фіг. 2.

Приклад 2

- 25 Як обговорювалося раніше, несподівано було встановлено, що заміна частини карбонату кальцію як наповнювача одним або більше замінюючими карбонат кальцію наповнювачами покращує довговічність покриттів. Здатність покриттів винаходу видаляти NO_x забруднювачі, їх довговічність і вплив заміни частини карбонату кальцію на Opacilite™ на непрозорість визначали виготовленням семи фотокаталітичних покриттів на водній основі, які містять стандартну 60:40 суміш (за об'ємом) полісилоксанового полімеру (Silres® BS45) і стирол-акрилового співполімеру (Acronal™ 290D) як зв'язуючого із змінними відносинами карбонату кальцію, до каоліну імпульсного кальцинування, що продається під торговою маркою Opacilite™. Композиції покриття готують з використанням процедури, описаної вище для прикладу 1. Склад наповнювача змінюють заміною частини карбонату кальцію каоліном імпульсного кальцинування, що продається під торговою маркою Opacilite™. Композиції покриття готують з об'ємним відношенням карбонату кальцію до Opacilite™ 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 і 0:100. Загальний склад композицій представлений в таблиці 3 далі. Вказана вага кожного компоненту. Відношення для CaCO_3 об'ємні.

Таблиця 3

Композиція №		7	8	9	10	11	12	13
Компонент	Функція							
Частина А								
Відношення CaCO ₃ до Opacilite™		100:0	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
Natrosol™ 250MR	загусник	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1	77,1
Dispex © N40	диспергатор	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Norco NXZ	піногасник	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
PC 105	TiO ₂ фотокаталізатор	20,9	20,9	20,9	20,9	20,9	20,9	20,9
Tiona™-595	TiO ₂ пігмент	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7	41,7
CaCO ₃	Наповнювач	51,6	41,3	31,0	25,8	20,7	10,3	0,0
Opacilite™	Наповнювач	0,0	7,8	15,7	19,6	23,5	31,4	39,2
Вода	Розчинник	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2
Частина В								
Вода	Розчинник	17,2	14,7	12,3	11,0	9,8	7,3	4,8
Silres® BS45	силоксановий полімер	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Acronal™ 290D	Стирол-акриловий полімер	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Texanol™	Коалесцюючий засіб	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Бактерицид	Бактерицид	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Всього		308,2	303,3	298,4	295,5	293,4	288,4	283,5

- Вплив додаткового наповнювача на довговічність Вплив заміни частини карбонату кальцію на Opacilite™ визначають з використанням методології, описаної вище для прикладу 1.
5. Покриття кожної з композицій 7-13 оцінюють після опромінювання протягом 2000 годин в Сі65А атмосферній камері (Weatherometer) (Atlas Electric Deices, Chicago). Результати представлені в таблиці 3 нижче.

Таблиця 3

Композиція №	Об'ємне відношення CaCO ₃ : Opacilite™	Втрата ваги (мг/100 см ²)
7	100:0	260
8	80:20	189
9	60:40	104
10	50:50	76
11	40:60	77
12	20:80	65
13	0:100	58

10. З результатів видно, що коли процентний вміст карбонату кальцію в композиціях знижується і заміщається Opacilite™, втрата ваги покриття значно зменшується, указуючи на кращу довговічність. Результати для композиції № 3 узгоджуються з результатами, отриманими раніше з 100 % карбонатом кальцію і сумішшю 60:40 полісилоксанового полімеру і стирол-акрилового співполімера (див. таблицю 2, композиція 3), результати також показують, що
15. композиції з компонентом наповнювача, який містить суміш карбонату кальцію і Opacilite™ з об'ємним відношенням 80:20-60:40, відновлюють довговічність, втрачену в результаті використання суміші 60:40 силоксану і стирол-акрилового співполімера.

Приклад 3

Визначення видалення NO_x покриттями

- Перевіряють здатність покриттів, виготовлених з композицій запропонованих винаходом, видаляти NO_x , для оцінки впливу заміни частини карбонату кальцію на Opacilite™ на ефективність фотокаталітичного окислення. Хоча заміна частини карбонату кальцію на не лужний наповнювач знижує здатність покриттів видаляти азотну і азотисту кислоти, швидкість видалення NO_x теоретично не повинна значно змінюватися. Повна методологія для визначення видалення NO_x описана в US 2007/0167551, розкриття якого включене до опису як посилання.
- Покриття, виготовлені з кожної фотокаталітичної композиції покриття 7-13, із вмістом карбонату кальцію, який зменшується, перевіряють відповідно до стандартної методології. Коротко, зразки поміщають в повітронепроникну камеру і герметизують. Камера для зразків зв'язана з триканальним змішувачем газу (Brooks Instruments, Holland), через який в камеру подають NO (оксид азоту) і стиснуте повітря, яке містить водяну пару, із заданою концентрацією. Зразки опромінюють 8 Вт/м^2 УФ випромінюванням в діапазоні 300-400 нм УФ лампою моделі VL-6LM з довжиною хвилі 365 і 312 нанометрів (BDH). Початковий вміст і кінцевий вміст (після п'яти хвилин опромінювання) NO_x вимірюють за допомогою аналізатора оксидів азоту, модель ML9841B (Monitor Europe), пов'язаного з камерою для зразків. Зниження вмісту в % NO_x вимірюють як $(s\text{NO}_x/\text{початковий вміст } \text{NO}_x) \times 100$. Результати підсумовані в таблиці 4.

Таблиця 4

Композиція №	Об'ємне відношення CaCO_3 : Opacilite™	% видалення NO_x після 42 днів опромінювання
7	100:0	69
8	80:20	68
9	60:40	61
10	50:50	57
11	40:60	50
12	20:80	48
13	0:100	15

- Результати випробувань показують, що заміна компоненту наповнювача, який містить тільки карбонат кальцію, на суміш карбонату кальцію і Opacilite™ у відношенні 80:20 незначно впливає на здатність покриттів видаляти сполуки NO_x з навколишнього середовища. Крім того, дані показують, що здатність покриттів видаляти NO_x зберігається навіть після заміни 80 % карбонату кальцію на Opacilite™.

Приклад 4

- Також оцінюють непрозорість покриттів, отриманих з композицій запропонованих винаходом. Коефіцієнти розсіювання композицій 7-13 отримують з використанням рівнянь Кубелка-Мунка (Kubelka-Munk) за даними щодо віддзеркалення, отриманими для сухих плівок покриття, використовуючи стандартну методологію відомого рівня техніки (Gardner Colorview instrument, BYK-Gardner USA, Columbia, Md). Результати вимірювань представлені в таблиці 5 далі.

Таблиця 5

Композиція №	Об'ємне відношення CaCO_3 : Opacilite™	Коефіцієнт розсіювання
7	100:0	4,4
8	80:20	5,0
9	60:40	5,2
10	50:50	5,9
11	40:60	6,1
12	20:80	6,3
13	0:100	6,6

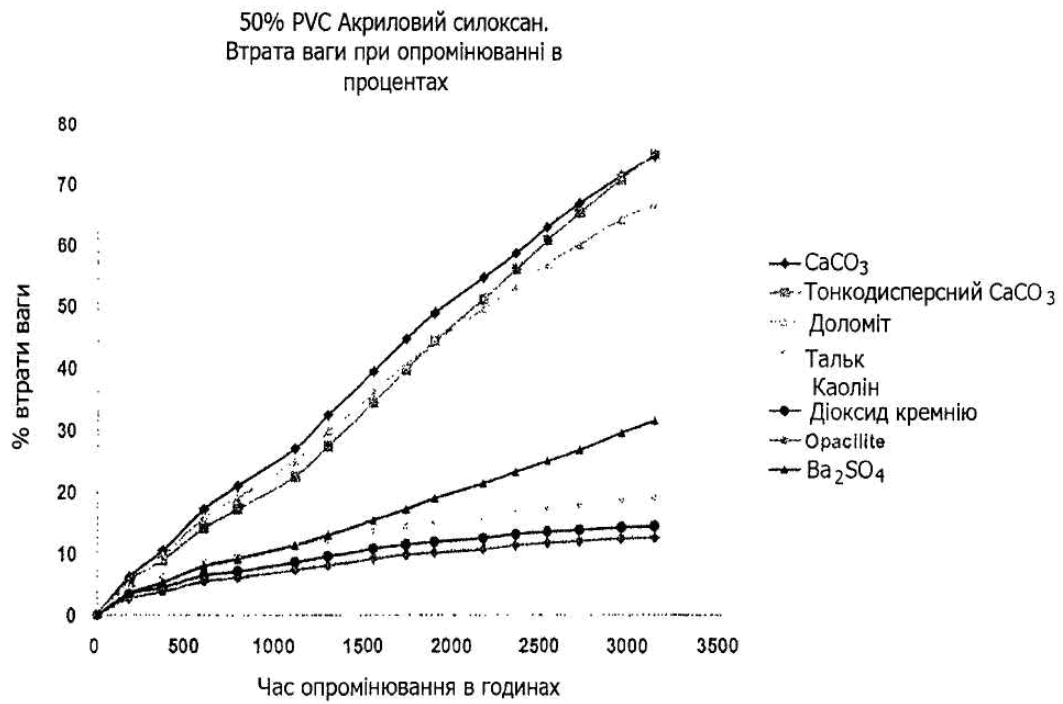
- Дані, представлені в таблиці 5, показують, що непрозорість системи є кращою в покриттях, які містять менше карбонату кальцію і більше Opacilite™. На основі цих результатів можна зменшити кількість пігментного TiO_2 в композиціях винаходу, не знижуючи непрозорості покриттів.

Всі посилання, включаючи заявки на патенти і публікації, які цитуються в описі, включені до опису повністю як посилання і у всіх цілях до тієї ж міри, неначебто кожна окрема публікація або

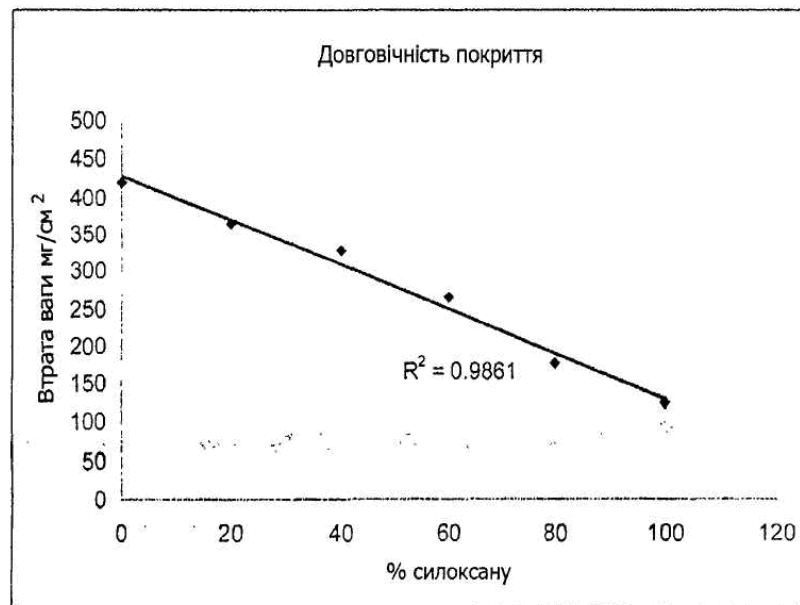
- патент, або заявка на патент, були б безумовно і індивідуально вказані повністю як посилання у всіх цілях. Можуть бути зроблені багато модифікацій і змін даного винаходу, не виходячи за межі обсягу претензій, що є очевидним для фахівців в даній галузі техніки. Певні здійснення, приведені в описі, пропонуються тільки у вигляді прикладу і винахід повинен бути обмежений тільки рамками приведеної формули винаходу, разом з повним об'ємом еквівалентів, які визначаються формулою винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

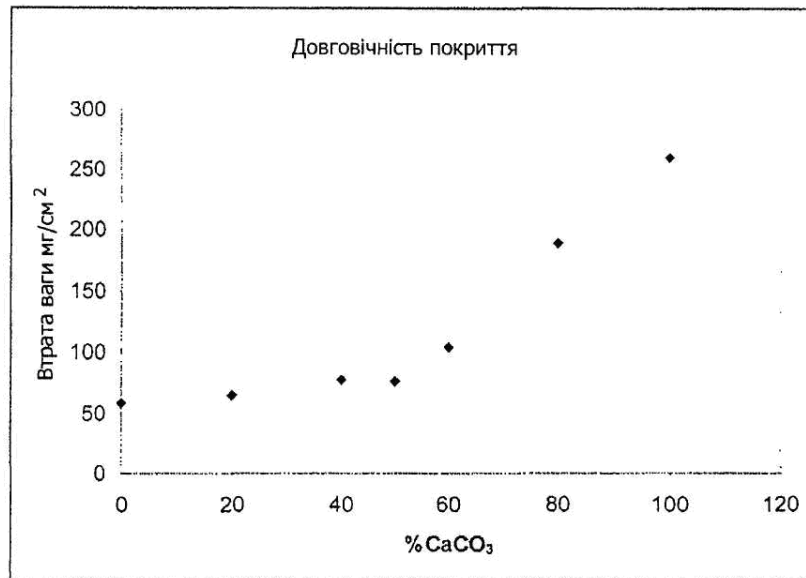
1. Композиція для формування самоочисного покриття, яке очищає навколишнє середовище, яка містить:
(a) фотокаталітичний діоксид титану;
(b) компонент зв'язуючого, який містить полісилоксановий полімер; і
(c) компонент наповнювача, який містить суміш карбонату кальцію і замінюючого карбонат кальцію наповнювача, який є каоліном;
у якій композиція здатна забезпечити покриття на основі з високою довговічністю в порівнянні з ідентичним покриттям, але яке не містить вказаний замінюючий карбонат кальцію наповнювач.
2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що додатково містить пігмент.
3. Композиція за п. 2, яка **відрізняється** тим, що в ній пігментом є діоксид титану.
4. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що в ній зв'язуюче додатково містить органічний полімер.
5. Композиція за п. 4, яка **відрізняється** тим, що в ній органічний полімер є стироловим полімером або співполімером.
6. Композиція за п. 4, яка **відрізняється** тим, що в ній органічний полімер є акриловим полімером або співполімером.
7. Композиція за п. 5, яка **відрізняється** тим, що в ній стироловий співполімер є стирол-акриловим співполімером.
8. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що замінюючий карбонат кальцію наповнювач є каоліном імпульсного кальцинування.
9. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що в ній фотокаталітичний діоксид титану по суті не містить форми рутилу.
10. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що в ній композиція містить близько 2-10 % фотокаталітичного діоксиду титану від об'єму сухої композиції.
11. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що в ній об'ємне співвідношення карбонату кальцію і замінюючого карбонат кальцію наповнювача в компоненті наповнювача становить від близько 50:50 до близько 90:10.
12. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що об'ємне співвідношення карбонату кальцію до замінюючого карбонат кальцію наповнювача в компоненті наповнювача становить від близько 65:35 до близько 75:25.
13. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що в ній компонент зв'язуючого додатково містить стирол-акриловий співполімер; і в якій замінюючий карбонат кальцію наповнювач є каоліном імпульсного кальцинування.
14. Композиція за п. 13, яка **відрізняється** тим, що в ній компонент зв'язуючого містить суміш полісилоксанового полімеру і стирол-акрилового співполімеру в об'ємному відношенні від близько 50:50 до 70:30 полісилоксанового полімеру до стирол-акрилового співполімеру.
15. Композиція за п. 13, яка **відрізняється** тим, що в ній карбонат кальцію і каолін імпульсного кальцинування наявні у компоненті наповнювача в об'ємному відношенні від близько 60:40 до близько 80:20.
16. Композиція за п. 13, яка **відрізняється** тим, що в ній карбонат кальцію і каолін імпульсного кальцинування наявні у компоненті наповнювача в об'ємному відношенні від близько 60:40 до близько 70:30.



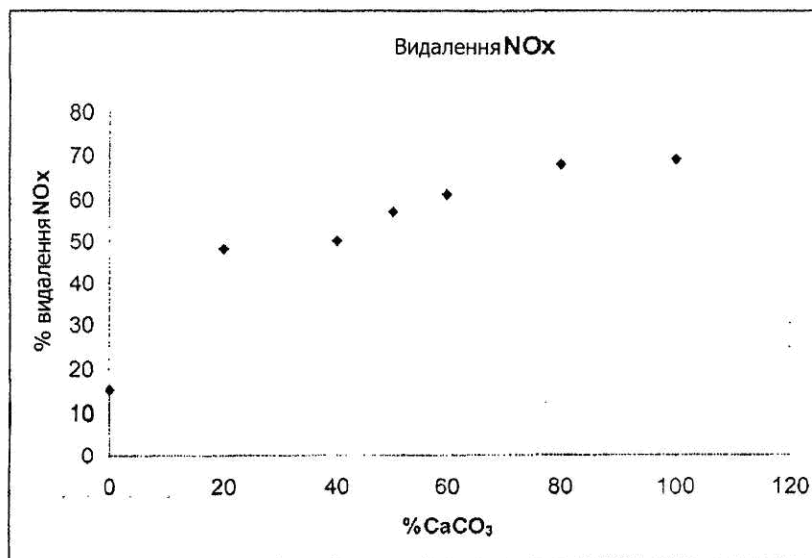
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601