



(19) **KG** (51) **C09D 5/02, 109/02, 133/08, 2010** (46) **30.08.2012**

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
И ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя

(21) 20110112.1

(22) 17.11.2011

(46) 30.08.2012, Бюл. №8

(71)(73) Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (KG)

(72) Сулайманкулова С.К., Мурзубраимов Б.М., Маметова А.С., Гаффарова Х.И., Маткасымова А.А., Жаснакунов Ж.К., Токтомаматов А., Мурзабекова Э.Т., Алиясова Э. (KG)

(56) Патент ЕА № 013735, кл. C09D 5/02, 109/02, 133/08, 2010

(54) **Способ получения бактерицидных теплоизолирующих красок**

(57) Изобретение относится к веществам для получения покрытий с бактерицидными теплоизолирующими свойствами, преимущественно для применения в лакокрасочных материалах, пленкообразователях, пропитках, которые могут быть использованы в строительстве, медицине и различных других областях техники.

Задачей предлагаемого изобретения является создание доступной технологии бактерицидных теплоизолирующих красок с низкой теплопроводностью, с длительным бактерицидным действием до 12 месяцев.

Поставленная задача решена в способе получения бактерицидных теплоизолирующих красок, включающем компонент с теплоизолирующими свойствами, где смешивают бактерицидный компонент, лакокрасочный материал и глину в соотношении (вес. %) 0,1-0,5 : 2-5 : 82-95,5 и используют в качестве компонента с бактерицидными свойствами наночастицы меди, серебра, фуллерен С₆₀, углеродные нанотрубки, нанотрубки и наночастицы висмута и сурьмы, привитые на поверхностях техногенных микросфер с временем жизни не менее 12 месяцев, при содержании наноструктурных частиц от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} молей в 1 кг лакокрасочного материала, размерами от 2 до 300 нм. 1 н.п. ф., 5 пр.

(21) 20110112.1

(22) 17.11.2011

(46) 30.08.2012, Bull. №8

(71)(73) Institute of Chemistry and Chemical Technology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic (KG)

(72) Sulaymankulova S.K., Murzubraimov B.M., Mametova A.S., Gaffarova H.I., Matkasymova A.A., Jasnakunov J.K., Toktomamatov A., Murzabekova E.T., Aliyasova E. (KG)

(56) Patent № 013735 EA, cl. C09D 5/02, 109/02, 133/08, 2010

(54) **Method for production of heat-insulating bactericidal paints**

(57) The invention relates to the materials for coatings production with bactericidal insulating properties, mainly for use in painting materials, filming agents, impregnations, which can be used in construction, medicine and various other fields of engineering.

(19) **KG** (11) **1479** (13) **C1** (46) **30.08.2012**

Problem of the present invention is to provide affordable technology for bactericidal insulating paints production with low thermal conductivity, long bactericidal action up to 12 months.

The stated problem is solved in the method for production of heat-insulating bactericidal paints, which includes components with insulating properties, where bactericidal component, paintwork material and clay material are mixed in the ratio (weight, %) 0.1-0.5 : 2-5 : 82-95,5 and nanoparticles of copper, silver, fullerene C60, carbon nanotubes, nanotubes and nanoparticles of bismuth and antimony, grafted on the anthropogenic microspheres' surfaces with a lifetime of at least 12 months, at the content of nanostructured particles from 1×10^{-6} to 1×10^{-5} moles per 1 kg of paintwork material, ranging in size from 2 to 300 nm, are used as a component with antibacterial properties. 1 independ. claim, 5 examples.

Изобретение относится к химической промышленности, а именно к получению веществ, которые могут быть использованы в лакокрасочных материалах (ЛКМ), пленкообразователях, пропитках, применяемых в строительстве, медицине и различных других областях техники.

Известен способ получения бактерицидного состава, включающий лакокрасочный материал, предназначенный для нанесения на защищаемый материал, и металлосодержащий бактерицидный компонент, введенный в лакокрасочный материал, и в качестве металлосодержащего бактерицидного компонента использованы наноструктурные частицы металлов.

Такие частицы, например, могут быть получены на основе метода биохимического синтеза в обратных мицеллах. Уровень дисперсности частиц, полученных методом биохимического синтеза в обратных мицеллах – 2-8 нм, а устойчивость при соответствующих условиях хранения при температуре от 10 до 25°C (патент RU №2186810, кл. C09D 5/14, B22F 9/24, 2002).

Недостаток данного способа заключается в том, что наноструктурные частицы металла синтезируют сложным путем в обратных мицеллах.

Прототипом является способ получения композиции для нанесения теплоизоляционного покрытия (патент ЕА №013735, кл. C09D 5/02, 109/02, 133/08, 2010).

Способ приготовления композиции для нанесения теплоизоляционного покрытия включает следующие технологические этапы:

- предварительное приготовление пигментной пасты на водной основе из наполнителя на диспергирующем оборудовании с добавлением диспергатора и первой части пеногасителя;
- последующее приготовление композиции при нормальной температуре и влажности, в ходе которого в вертикальный смеситель проводят загрузку пленкообразующего состава в виде водного стирола – акриловой или акриловой дисперсии и последовательное добавление при перемешивании в пленкообразующий состав первой группы компонентов, включающей вторую часть пеногасителя, пигментную пасту, целлюлозный загуститель и ингибитор коррозии;
- после перемешивания первой группы компонентов в течение 5-10 минут осуществляют добавление при перемешивании в течение 5-10 минут несколькими частями стеклянных и/или керамических и/или зольных с изолированными полостями микросфер с гидрофильным водостойким покрытием из смеси аминопропилтриэтоксисилана и аминоизопропилтриэтоксисилана с добавлением тетраэтоксисилана;
- после перемешивания полученного состава в течение 2-3 минут проводят последовательное добавление в него при перемешивании второй группы компонентов, включающей третью часть пеногасителя, коалесцент, полимерный загуститель, а также консервирующую добавку;
- затем проводят окончательное перемешивание состава в течение 15-40 минут и последующую расфасовку приготовленной композиции в тару.

На этапе заключительного перемешивания состава через 8-12 минут осуществляют проверку pH композиции, а также ее плотности. При необходимости добавляют для приведения параметров композиции к значению pH в пределах 8-9 и плотности – в пределах 0,6-0,75, аммиачный буфер в виде 10-25 % водного раствора аммиака из расчета 50-150 грамм на тонну, и/или дополнительное количество полимерного загустителя, и/или дополнительное количество стеклянных, и/или керамических, и/или зольных с изолированными полостями микросфер, на которые нанесено гидрофильное водостойкое покрытие из смеси аминопропилтриэтоксисилана и аминоизопропилтриэтоксисилана с добавлением тетраэтоксисилана и/или дополнительного количества воды.

Недостаток прототипа – способ получения состава, выполняющего лишь функции теплоизолирующего состава и не имеющего бактерицидных функций.

Задачей предлагаемого изобретения является создание доступной технологии бактерицидных теплоизолирующих красок с низкой теплопроводностью, с длительным бактерицидным действием до 12 месяцев.

Поставленная задача решена в способе получения бактерицидных теплоизолирующих красок, включающем компонент с теплоизолирующими свойствами, где смешивают бактерицидный компонент, лакокрасочный материал и глину в соотношении (вес. %) 0,1-0,5 : 2-5 : 82-95,5 и используют в качестве компонента с бактерицидными свойствами наночастицы меди, серебра, фуллерен С60, углеродные нанотрубки, нанотрубки и наночастицы висмута и сурьмы, привитые на поверхностях техногенных микросфер с временем жизни не менее 12 месяцев, при содержании наноструктурных частиц от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} молей в 1 кг лакокрасочного материала, размерами от 2 до 300 нм.

Известно, что некоторые металлические наночастицы проявляют выраженную биологическую (антимикробную) активность и могут применяться в экологических и медицинских целях. Например, серебряные наночастицы используются в фильтрующих устройствах для очистки питьевой воды. Однако до настоящего времени использовались только углеродные материалы, модифицированные наночастицами серебра и обладающие бактерицидными свойствами, которые применялись лишь для очистки питьевой воды. Они не использовались в качестве бактерицидного компонента в ЛКМ, в пленкообразователях, в веществах пропитки древесины и пр., а также не изучалась возможность введения наноструктурных металлических частиц в различные составы для изготовления, затем покрытий с бактерицидными свойствами.

Микросферы энергетических зол – полые стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы размером в среднем от 20-50 мкм до 400-500 мкм, которые образуются в составе летучей золы при высокотемпературном факельном сжигании угля.

Микросферы являются превосходным наполнителем при производстве изделий из пластмасс, гипса, керамики, облепленных цементов и др. строительных материалов. Техногенные микросферы имеют такие свойства, которые интересны для использования их и в бактерицидных красках:

- низкая насыпная плотность – 0,32-0,37 г/см³. Плотность материала стенок частиц – 2,5 г/см³. Размер частиц – 5-350 мкм. Толщина оболочки сферы – 10 % от диаметра. Состав газовой фазы внутри сфер: CO₂ – 70 %, N₂ – 30 %.

Возможны варианты получения состава с бактерицидными свойствами, в которых целесообразно, чтобы:

- размеры наноструктурных частиц металлов были выбраны от 2,3 до 30 нм; в качестве ЛКМ используют органоразбавляемый лакокрасочный материал, а бактерицидный компонент был введен в лакокрасочный материал при минимальном содержании наноструктурных частиц на поверхности техногенных микросфер.

- в качестве ЛКМ используют водоразбавляемый лакокрасочный материал, а бактерицидный компонент введен в водоразбавляемый лакокрасочный материал при содержании наноструктурных частиц металла от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} молей в 1 кг лакокрасочного материала;

- в качестве наноструктурных частиц металлов используют частицы серебра, частицы меди, смесь частиц серебра и меди, фуллерены и углеродные нанотрубки, наноалмаза, нанотрубки и наночастицы на основе висмута и сурьмы;

- используют наноструктурные частицы с временем жизни не менее 12 месяцев и с содержанием от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} молей в 1 кг ЛКМ.

Устойчивость бактерицидных свойств ЛКМ решается большим временем жизни наноструктурных частиц. Меньше указанной концентрации вводить нецелесообразно, т. к. наблюдается снижение бактерицидных свойств. При содержании менее 1×10^{-6} молей в 1 кг ЛКМ покрытие по данным исследований снижает свои бактерицидные свойства на 20 % через три месяца, а начиная с содержания 1×10^{-5} молей в 1 кг ЛКМ, бактерицидные свойства покрытий устойчиво сохранялись свыше шести месяцев. Повышение содержания наночастиц создает дополнительные гарантии устойчивости бактерицидных свойств и может быть значительно увеличено до 2×10^{-4} молей, если того требуют условия применения данного ЛКМ, например в составе противогрибкового противообрастающего покрытия. Повышение содержания бактерицидного компонента до 2×10^{-4} молей в 1 кг ЛКМ характерно для материалов, эксплуатация которых связана с повышенной влажностью, контактом с насыщенной бактериальной средой, механическими воздействиями и т. п.

Решение задачи достигается целевым использованием наночастиц в зависимости от назначения и области применения материала. В примерах указаны ряд наноструктурных частиц серебра, меди, фуллеренов, углеродных наноструктур, нанотрубок и наночастиц на основе висмута и сурьмы, позволяющие достичь наилучшего технического результата, но реализация изобретения не исключает применения и других металлов, обладающих бактерицидными свойствами.

Исследования подтверждают, что наноуровень дисперсности, благодаря применению нанорастворов, активизирует свойства металлических частиц и позволяет добиваться высоких результатов при малых концентрациях металлосодержащего, бактерицидного компонентов.

Высокая адсорбционная активность наноструктурных частиц металлов значительно расширяет область их использования, а также создает возможность введения наноструктурных частиц металлов на адсорбентах (в нашем случае – техногенных микросфер). Введение на микросферах позволяет повысить концентрацию активного вещества – бактерицидного компонента на единицу носителя и снизить себестоимость, не снижая бактерицидных свойств и практически не меняя химического состава ЛКМ по основным компонентам, в то время как другие известные бактерицидные компоненты, используемые до настоящего времени в ЛКМ, иногда плохо сочетаются с пленкообразующим компонентом ЛКМ и снижают физические показатели, влияя на водостойкость или пористость.

Требования, предъявляемые к бактерицидным добавкам (техногенным микросферам с привитыми наночастицами) – это высокая дисперсность частиц от 2,3 до 300 нм; их устойчивость с сохранением бактерицидных свойств в ЛКМ не менее 12 месяцев. Для исследований в качестве материала, отвечающего указанным требованиям, использовались наночастицы, полученные в импульсной плазме.

Частицы вносились в ЛКМ в виде наночастиц на поверхности техногенных микросфер, полученных из золы уноса ТЭЦ путем адсорбции наночастиц в концентрации от 1×10^{-3} до 3 молей на 1 кг сыпучего материала. Техногенные микросферы кроме сорбционных функций несут функции теплоизолирующих элементов, придавая краске еще и теплоизолирующие свойства. Теплопроводность при этом уменьшается на 10-15 %.

В качестве основного вещества был использован порошковый лакокрасочный материал (ПВА), а наночастицы вводились после адсорбции на техногенные микросферы при содержании от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} моль в 1 кг ЛКМ. Верхние и нижние пределы содержания наноструктурных частиц металла обусловлены заданными техническими условиями эксплуатации ЛКМ и его назначением.

Наночастицы вносят в акриловую пропитку с раствором углеводорода при содержании $1,0 \times 10^{-5}$ молей в 1 кг акриловой пропитки. Бактерицидный компонент с органическим растворителем может быть внесен при содержании наноструктурных частиц от 2×10^{-6} до 1×10^{-5} моль в 1 кг акриловой пропитки.

Пример 1.

Получение ЛКМ с бактерицидными свойствами на основе водоразбавляемого полимера (ПВА) и добавки техногенных микросфер с наночастицами серебра (меди) размером от 2 до 100 нм в количестве от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} моль в 1 кг ЛКМ и бентонита или каолинита из месторождений Кыргызстана в количестве 0,2-0,5 кг на 1 кг ЛКМ. Введение микросфер осуществляют порционно под мешалку на малых скоростях от 50 до 700 об/мин, дальнейшее перемешивание проводят также на малых скоростях. В процессе хранения краска не меняла своих эксплуатационных качеств в течение 12 месяцев (с начала изготовления). Как показали исследования, содержание бактерицидного компонента 1×10^{-6} молей в 1 кг ЛКМ достаточно для сохранения бактерицидных свойств до 6 месяцев при стандартных условиях хранения (герметичная тара, температура не выше 25°C). Повышение содержания наноструктурных частиц металла создает дополнительные гарантии хранения (свыше года) и условия многократного использования при вскрытии тары.

Пример 2.

Получение ЛКМ с бактерицидными свойствами на основе акрилового лака.

В акриловый лак вносят бентонит или каолинит из месторождений Кыргызстана в количестве 0,2-0,5 кг на 1 кг ЛКМ. Далее в готовый продукт вносят наночастицы (серебра или меди, фуллерены, углеродные нанотрубки, нанотрубки висмута и сурьмы) на поверхности техногенных микросфер размером от 2,5 до 200 нм при концентрации от 2×10^{-6} молей до 1×10^{-5} молей серебра на 1 кг ЛКМ порционно при перемешивании на малых скоростях 50-700 об/мин. Акриловый лак при малом содержании наночастиц 1×10^{-6} молей устойчиво сохраняет бактерицидные свойства поверхности. Повышение содержания наночастиц до 1×10^{-5} молей на 1 кг ЛКМ целесо-

образно использовать при экстремальных условиях: повышенной влажности, высоком уровне заражения бактериями воздушной среды, контактирующей с изготовленным покрытием. Лак устойчиво сохраняет свои бактерицидные и эксплуатационные характеристики в течение 12 месяцев (с начала испытаний).

Пример 3.

Получение ЛКМ с бактерицидными свойствами на основе лака НЦ-218.

В нитроцеллюлозный лак вносят бентонит или каолинит из месторождений Кыргызстана в количестве 0,2-0,5 кг на 1 кг ЛКМ. Далее в готовый продукт вносят наночастицы серебра или меди, сурьмы и висмута на поверхности техногенных микросфер размером от 100 до 200 нм при концентрации от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} моль наночастиц на 1 кг ЛКМ порционно при перемешивании на малых скоростях 50-700 об/мин. Уменьшение или повышение концентрации наночастиц определяется заданными разработчику технико-эксплуатационными характеристиками лака.

Пример 4.

Получение бактерицидного лака на основе акрилового полимера и наночастиц металлов, как бактерицидной добавки, введением наночастиц Cu, Ag, Cu+Ag на поверхности техногенных микросфер от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} моль на 1 кг ЛКМ.

В акриловый лак вносят бентонит или каолинит из месторождений Кыргызстана в количестве 0,2-0,5 кг на 1 кг ЛКМ. Далее в готовый продукт вносят наночастицы Cu, Ag, Cu+Ag на поверхности техногенных микросфер размером от 2,5 до 300 нм при концентрации от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} моль на 1 кг ЛКМ порционно при перемешивании на малых скоростях 50-700 об/мин.

Пример 5.

Получение ЛКМ с бактерицидными свойствами на основе водоразбавляемого полимера (ПВА) и добавки техногенных микросфер с фуллереном C_{60} в количестве от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} моль на 1 кг ЛКМ и галлуазита из месторождений юга Кыргызстана в количестве 0,2-0,5 кг на 1 кг ЛКМ. В процессе хранения краска не меняла своих эксплуатационных качеств в течение 18 месяцев (с начала изготовления).

Изделия с добавлением микросферы обладают повышенной износостойкостью, легкостью и высокими изоляционными свойствами. Кроме всего, использование микросферы в качестве наполнителей, значительно снижает себестоимость продукции.

Предварительные испытания наночастиц меди и серебра в качестве бактерицидных добавок при остеогенезе челюстной кости кроликов показали, что серебро стимулирует костеобразование, а медь стимулирует рост и развитие, серебро стимулирует костеобразование, а медь стимулирует рост и развитие кровеносных сосудов в регенерате. Наиболее интенсивное костеобразование протекает при совместном применении наночастиц меди и серебра. Эффективность наночастиц меди и серебра, восстановленных из их нанорастворов, на два порядка выше, чем у наночастиц меди и серебра, полученных из раствора массивного азотнокислого серебра.

Преимущества предлагаемого способа получения бактерицидных теплоизоляционных красок:

- использование наночастиц меди, серебра, восстановленных из их нанорастворов и привитых на поверхность техногенных микросфер значительно повысит бактерицидные свойства красок, благодаря размерному эффекту;
- использование вредных выбросов ТЭЦ с улучшением экологии окружающей среды.
- использование дешевых наноструктурных глин; понижение токсичности красок при малых концентрациях бактерицидных добавок в виде наночастиц;
- технический результат, который может быть получен при осуществлении изобретения – использование существующих лакокрасочных материалов и природных глин с проявлением ими более эффективных бактерицидных свойств, экологическая безопасность бактерицидных добавок (техногенных микросфер с привитыми наночастицами).

Формула изобретения

Способ получения бактерицидных теплоизолирующих красок, включающий компонент с теплоизолирующими свойствами, отличающийся тем, что смешивают бактерицидный компонент, лакокрасочный материал и глину в соотношении (вес. %) 0,1-0,5 : 2-5 : 82-95,5, используют в качестве компонента с бактерицидными свойствами наночастицы меди, серебра, фуллерен C_{60} , углеродные нанотрубки, нанотрубки и наночастицы висмута и сурьмы, привитые на поверхностях техногенных микросфер с временем жизни не менее 12 месяцев и при содержании

наноструктурных частиц от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} молей в 1 кг лакокрасочного материала, размерами от 2 до 300 нм.

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03