

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039844**(13) **B1**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.03.18**

(21) Номер заявки  
**201690586**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.09.12**

(51) Int. Cl. **C08K 3/22** (2006.01)  
**C08K 3/34** (2006.01)  
**C09D 1/00** (2006.01)  
**C09C 1/04** (2006.01)  
**C09C 1/28** (2006.01)  
**C09C 1/40** (2006.01)  
**C09C 1/36** (2006.01)  
**C09C 1/02** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)

### (54) КОМПОЗИТНЫЕ ПИГМЕНТЫ

(31) **1316316.7**

(32) **2013.09.13**

(33) **GB**

(43) **2016.08.31**

(86) **PCT/SG2014/000432**

(87) **WO 2015/038073 2015.03.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ШАЙОНАНО СИНГАПУР ПТЕ ЛТД**  
**(SG)**

(72) Изобретатель:  
**Пател Махеш Дахиабхай,**  
**Нитхианандам Варадаламбеду**  
**Сринивасан (SG)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) GB-A-1532521  
JP-A-S63199275  
US-B1-6200680  
WO-A1-2008019905  
WO-A1-2008079758

(57) Предлагается композитный пигмент для рецептуры краски, содержащий оксид металла в качестве первого компонента и второй компонент, выбранный из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония, где: оксид металла в качестве первого компонента, по меньшей мере, частично, покрыт вторым компонентом; указанный оксид металла в первом компоненте выбран из группы, состоящей из оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония; размер частиц оксида металла указанного первого компонента находится в диапазоне от 5 до 100 нм; и (А) композитный пигмент представляет собой смесь наностержней и частиц с разносторонней морфологической структурой; или (В) композитный пигмент имеет структуру типа полое ядро-оболочка, причем размер частиц и количество указанного композитного пигмента выбирают с целью повышения укрывистости упомянутой рецептуры краски.

**B1****039844****039844****B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

В общем случае настоящее изобретение относится к композитным пигментам. Композитные пигменты могут применяться в рецептуре краски с целью повышения укрывистости рецептуры краски.

### Уровень техники

Применение наноматериалов для различных промышленных применений представляет значительный интерес, как в промышленном отношении, так и в теоретическом. Основной движущей силой такого интереса является способность наноматериалов с их размерами, близкими к атомным размерам, значительно улучшать свойства конечных продуктов.

Например, наноматериалы применяют при нанесении покрытий. Оксиды металлов типа наноразмерных диоксида титана и диоксида кремния широко применяются при создании полимерных покрытий, чтобы обеспечить такие свойства, как фотокатализ и превосходное сопротивление истиранию.

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) представляет собой широко распространенный и общепризнанный пигмент в лакокрасочной промышленности в основном благодаря своей превосходной способности рассеивать видимый свет. При этом  $\text{TiO}_2$  имеет очень высокий коэффициент преломления и обычно применяется для повышения укрывистости красок. Однако цена  $\text{TiO}_2$  в последние годы колеблется в очень широком диапазоне, и значительно повысилась. Это мешает краскам на основе  $\text{TiO}_2$  быть конкурентными в экономическом отношении. Кроме того, традиционные краски для наружного применения в архитектуре часто претерпевают "пожелтение" из-за того, что подвергаются воздействию солнечного излучения. Высокая влажность и часто повторяющиеся дожди в тропической зоне также приводят к размножению бактерий и росту водорослей на стенках.

Укрывистость или кроющая способность красок зависит от многочисленных факторов, таких как размер частиц, наличие кристаллической фазы пигмента, коэффициент преломления пигментов и полимера и дисперсность или образование сгущений одиночных частиц пигмента ("кроудинг-эффект"). Все упомянутые факторы влияют на обратное рассеяние света одиночными частицами пигмента. Образование сгущений  $\text{TiO}_2$ -пигмента является наиболее важным аспектом при составлении красок. Оно связано с тем, что даже если  $\text{TiO}_2$  придает краскам укрывистость, при повышении содержания  $\text{TiO}_2$  в краске выше определенной точки частицы пигмента приближаются на близкое расстояние друг к другу, нанося при этом ущерб способности таких пигментов к эффективному рассеянию света.

Чтобы преодолеть проблему образования сгущений пигмента, применяют наполнители с меньшими размерами частиц в качестве соединений-разделителей (спейсеров) для изоляции  $\text{TiO}_2$ -пигментов и повышения кроющей способности красок.

Идея применения материала-спейсера наряду с  $\text{TiO}_2$ -пигментами для повышения укрывистости краски известна уже в течение некоторого времени. Например, известен продукт, в котором, чтобы повысить рассеяние, используют разницу в коэффициентах преломления разных материалов. В других известных продуктах  $\text{TiO}_2$ -пигмент физически покрывают с целью повышения разъединения его частиц. Для такой цели также можно применять глины, так как они обладают высокой удельной поверхностью. Однако на практике трудно осуществлять такое использование в промышленном масштабе из-за потребности в большом количестве материала-спейсера, приводящем к сравнительно высокой стоимости краски. Кроме того, обычно глины в качестве материала-спейсера также уменьшают блеск конечной красочной пленки и изменяют реологические свойства краски.

Альтернативно, в качестве пигмента можно применять микронного размера частицы имеющегося в продаже оксида цинка с коэффициентом преломления 2,01. Однако имеющийся в продаже оксид цинка с частицами микронного размера имеет более значительный средний размер частиц и поэтому страдает от более низкой удельной поверхности. В результате имеющийся в продаже оксид цинка с частицами микронного размера имеет небольшое или незначительное влияние на укрывистость, обеспечиваемую  $\text{TiO}_2$ -пигментами. Кроме того, несмотря на то, что наноразмерные частицы оксида цинка способны повышать укрывистость рецептуры краски, было доказано, что такие рецептуры красок нестабильны (о чем свидетельствует повышение вязкости рецептуры краски до такой степени, что происходит гелеобразование) при хранении в течение длительных периодов времени, таких как период от двух до трех месяцев. Кроме того, рецептура красок на водной основе с применением  $\text{ZnO}$  нуждается в тщательном рассмотрении различных параметров и материалов. Взаимодействие  $\text{ZnO}$  с  $\text{TiO}_2$  является очень сильным в щелочном диапазоне pH, который обычно преобладает в красках на водной основе. Это неизменно приводит к плохой стабильности краски, приводящей к постепенному повышению вязкости и возможному необратимому гелеобразованию при комнатной температуре. Часто краска не оправдывает ожиданий при испытании на ускоренное хранение, которое проводится при 60°C в течение 14 дней.

Кроме того, в качестве альтернативных пигментов в красках также применимы другие пигменты, такие как свинцовые белила, сульфид цинка, литопон и оксид сурьмы. Однако всегда, в конечном счете, выбирают  $\text{TiO}_2$ -пигменты благодаря их более высокому коэффициенту преломления.

Следовательно необходимо обеспечить рецептуры красок, в которых преодолевается или, по меньшей мере, улучшается один или несколько из описанных выше недостатков. Необходимо обеспечить стабильные рецептуры красок, в которых преодолевается или, по меньшей мере, улучшается один или несколько из описанных выше недостатков.

### Сущность изобретения

Согласно первому аспекту предлагается рецептура краски, содержащая композитный пигмент, причем упомянутый композитный пигмент выбран из группы, состоящей из оксида металла/диоксида кремния, оксида металла/силиката, оксида металла/оксида алюминия, оксида металла/оксида металла и оксида металла/диоксида циркония, в которой размер (частиц) и количество упомянутого композитного пигмента выбирают с целью повышения укрывистости упомянутой рецептуры краски.

Композитный пигмент может обладать светонепроницаемыми свойствами и, следовательно, может применяться для поддержания или повышения укрывистости краски или рецептуры краски. Благодаря светонепроницаемым свойствам композитного пигмента композитный пигмент может уменьшать количество диоксида титана, которое необходимо в рецептуре краски. Следовательно композитный пигмент может являться альтернативой диоксиду титана. Благодаря замене более дорогостоящего диоксида титана на композит можно эффективно снижать стоимость расходов на производство краски или рецептуры краски.

Учитывая, что композитный пигмент повышает укрывистость рецептуры краски, композитный пигмент не может влиять негативно на стабильность рецептуры краски. Следовательно композитный пигмент, по меньшей мере, может поддерживать стабильность рецептуры краски или может повышать стабильность рецептуры краски. Следовательно композитный пигмент может быть способен повышать укрывистость рецептуры краски, не влияя при этом на стабильность рецептуры краски или не оказывая какого-либо негативного воздействия на стабильность рецептуры краски. Речь идет о сравнении со средствами для повышения укрывистости предшествующего уровня техники, в случае которых стабильность рецептуры краски уменьшается с течением времени.

Композитный пигмент может быть способен поддерживать или повышать стабильность краски или рецептуры краски при хранении в течение длительного периода времени. Композит может давать возможность краске или рецептуре краски быть устойчивой к изменениям вязкости. Композит может препятствовать или, по меньшей мере, уменьшать гелеобразование или агломерацию краски или рецептуры краски во время хранения в течение длительного периода времени.

Во втором аспекте предлагается способ изготовления рецептуры краски, содержащий стадию включения в рецептуру краски эффективного количества композитного пигмента, выбранного из группы, состоящей из оксида металла/диоксида кремния, оксида металла/силиката, оксида металла/оксида алюминия и оксида металла/диоксида циркония с целью повышения укрывистости упомянутой рецептуры.

В третьем аспекте предлагается композитный пигмент, содержащий оксид металла в качестве первого компонента и второй компонент, выбранный из группы, состоящей из диоксида кремния, силиката, оксида алюминия и диоксида циркония.

Определения.

Следующие слова и термины, применяемые в настоящем описании, имеют указанные ниже значения.

Термин "наноразмерный" должен толковаться расширительно по отношению к среднему размеру частиц, составляющему

приблизительно менее 1000 нм, приблизительно менее 300 нм, приблизительно от 200 до приблизительно 300 нм, приблизительно от 5 до приблизительно 200 нм или приблизительно менее 100 нм. Размер частиц может относиться к диаметру частиц, когда они являются, по существу, сферическими. Частицы могут быть несферическими, и диапазон размера частиц может относиться к эквивалентному диаметру частиц, относящемуся к сферическим частицам.

Термин "укрывистость" и его грамматические варианты применяются для обозначения светонепроницаемости покрытия.

Термин "стабильный", касающийся краски или рецептуры краски, относится к способности краски или рецептуры краски перемешиваться с образованием гомогенной жидкости, даже когда краска или рецептура краски хранится в течение длительных периодов времени. Вязкость краски или рецептура краски может служить мерой стабильности краски или рецептуры краски, так что стабильной считается краска или рецептура краски, вязкость которой остается, по существу, постоянной или, по существу, не повышается во время хранения краски или рецептуры краски. Во время экспериментов по ускоренному хранению стабильной считается краска, у которой повышение вязкости составляет приблизительно менее 20 единиц KE (единиц Кребса). Чтобы избежать

неопределенности, любая краска или рецептура краски, хранение которой в течение длительного периода времени приводит к гелеобразованию или агломерации, считается "нестабильной".

Слово "по существу" не включает в себя слова "полностью", например, композиция, которая "по существу свободна" от Y, может быть полностью свободна от Y. Там, где необходимо, слово "по существу" может быть исключено из толкования изобретения.

Если не указано иначе, термины "содержащий" и "содержат" и их грамматические варианты, как предполагается, разъясняют "неограничивающий" или "охватывающий" характер формулировок, так что они включают в себя перечисленные элементы, хотя также допускают включение дополнительных, не перечисленных элементов.

Для целей настоящего описания термин "приблизительно" в контексте концентраций компонентов рецептур обычно означает  $\pm 5\%$  от установленного значения, более типично  $\pm 4\%$  от установленного значения, более типично  $\pm 3\%$  от установленного значения, более типично  $\pm 2\%$  от установленного значения, еще более типично  $\pm 1\%$  от установленного значения, и еще более типично  $\pm 0,5\%$  от установленного значения.

На всем протяжении настоящего описания некоторые варианты осуществления изобретения могут быть раскрыты в формате диапазона значений. Следует понимать, что описание в формате диапазона значений применяется всего лишь для удобства и краткости и не должно рассматриваться в качестве строгого ограничения объема раскрытых диапазонов. Соответственно, следует считать, что в описании диапазона содержатся все возможные конкретно раскрытые поддиапазоны, а также отдельные численные значения в пределах такого диапазона. Например, следует считать, что в описании диапазона, такого как диапазон от 1 до 6, содержатся конкретно раскрытые поддиапазоны, такие как поддиапазоны от 1 до 3, от 1 до 4, от 1 до 5, от 2 до 4, от 2 до 6, от 3 до 6 и т.д., а также отдельные числа в пределах такого диапазона, например 1, 2, 3, 4, 5 и 6. Это условие применяется независимо от ширины диапазона.

Некоторые варианты осуществления изобретения также могут быть описаны в настоящем документе в широком смысле или в обобщенном виде. Каждый из более узких вариантов и подвидовых групп, подпадающих под раскрытие информации в обобщенном виде, также образуют часть описания изобретения. Описание включает в себя описание вариантов осуществления изобретения в обобщенном виде с оговоркой или негативным признаком, исключающим объект изобретения из класса объектов, независимо от того перечислен или нет конкретно исключенный материал в данном документе.

#### **Подробное описание вариантов осуществления изобретения**

Теперь в качестве примера будут описаны неограничивающие варианты осуществления рецептуры краски. Рецептура краски содержит композитный пигмент, причем упомянутый композитный пигмент выбран из группы, состоящей из оксида металла/диоксида кремния, оксида металла/силиката, оксида металла/оксида алюминия, оксида металла/оксида металла и оксида металла/диоксида циркония, в которых размер частиц и количество упомянутого композитного пигмента выбирают с целью повышения укрывистости упомянутой рецептуры краски.

Также предлагается композитный пигмент, содержащий в качестве первого компонента оксид металла, и второй компонент, выбранный из группы, состоящей из диоксида кремния, силиката, оксида алюминия, оксида металла и диоксида циркония. Оксид металла в упомянутом композите может быть выбран из группы, состоящей из оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида магния, оксида бария и оксида циркония. В одном из вариантов осуществления изобретения оксид металла представляет собой оксид цинка.

Массовый процент композитного пигмента в рецептуре краски может находиться в диапазоне приблизительно от 1 до приблизительно 5 мас.% в расчете на общую массу рецептуры краски. Массовый процент композитного пигмента в композиции может находиться в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из диапазона приблизительно от 1 до приблизительно 4 мас.%, приблизительно от 1 до приблизительно 3 мас.%, приблизительно от 1 до приблизительно 2 мас.%, приблизительно от 2 до приблизительно 5 мас.%, приблизительно от 2 до приблизительно 4 мас.% и приблизительно от 2 до приблизительно 3 мас.%. В одном из вариантов осуществления изобретения Массовый процент композитного пигмента может составлять приблизительно 2 мас.%.

Размер частиц оксида металла в композитном пигменте может находиться в наноразмерном диапазоне. Размер частиц оксида металла в композите может находиться в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из диапазона приблизительно от 5 до приблизительно 100 нм, приблизительно от 5 до приблизительно 80 нм, приблизительно от 5 до приблизительно 60 нм, приблизительно от 5 до приблизительно 40 нм, приблизительно от 5 до приблизительно 20 нм, приблизительно от 20 до приблизительно 100 нм, приблизительно от 40 до приблизительно 100 нм, приблизительно от 60 до приблизительно 100 нм и приблизительно от 80 до приблизительно 100 нм. В одном из вариантов осуществления изобретения размер частиц оксида металла в композите может составлять приблизительно 10 нм.

Удельная поверхность композита может быть выбрана в диапазоне приблизительно от 20 до приблизительно 100 м<sup>2</sup>/г, приблизительно от 20 до приблизительно 80 м<sup>2</sup>/г, приблизительно от 20 до приблизительно 60 м<sup>2</sup>/г, приблизительно от 20 до приблизительно 40 м<sup>2</sup>/г, приблизительно от 40 до приблизительно 100 м<sup>2</sup>/г, приблизительно от 60 до приблизительно 100 м<sup>2</sup>/г или приблизительно от 80 до приблизительно 100 м<sup>2</sup>/г.

Композит можно получать либо по двухстадийному способу, либо по одностадийному способу. В случае двухстадийного способа сначала формируют частицы оксида металла с последующим осаждением на оксид металла диоксида кремния или оксида алюминия или покрытием оксида металла диоксидом кремния или оксидом алюминия. Когда оксид металла представляет собой оксид цинка, оксид цинка можно получать путем смешивания соли цинка с основанием и сбора образующихся осадков оксида цинка. Можно добавлять поверхностно-активное вещество или диспергатор для уменьшения размера частиц оксида цинка, чтобы сформировать частицы оксида цинка наноразмерного диапазона. Применяе-

мая соль цинка может быть выбрана из группы, состоящей из нитратной соли цинка (такой как гексагидрат нитрата цинка), ацетата цинка и хлорида цинка. Основание может быть выбрано из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия или гидроксида кальция. Следует принять во внимание, что способ получения оксида цинка не ограничивается описанным выше способом и может охватывать любой известный способ формирования наноразмерных частиц оксида цинка. После чего можно добавлять поверхностно-активное вещество типа амина для создания на частицах оксида цинка заряда. Затем добавляют диоксид кремния или оксид алюминия (или их предшественников) для образования композита с оксидом цинка. Для улучшения осаждения диоксида кремния или оксида алюминия на частицах оксида цинка или покрытия частиц оксида цинка диоксидом кремния или оксидом алюминия можно добавлять модификатор заряда. Модификатор заряда может представлять собой раствор хлорида алюминия, который используется при осаждении диоксида кремния на частицах оксида цинка или при покрытии частиц оксида цинка диоксидом кремния для дестабилизации их остаточного заряда.

Одностадийный способ может включать в себя реакционную смесь, содержащую соль металла, раствор основания и предшественник диоксида кремния или оксида алюминия. Когда подлежащий образованию оксид металла представляет собой оксид цинка, соль металла может представлять собой соль цинка, выбранную из группы, состоящей из нитратной соли цинка (такой как гексагидрат нитрата цинка), ацетата цинка и хлорида цинка. Можно добавлять поверхностно-активное вещество или диспергатор для уменьшения размера частиц оксида цинка, чтобы сформированные частицы оксида цинка находились в наноразмерном диапазоне. Основание может быть выбрано из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия или гидроксида кальция. Во время образования композита можно соответствующим образом регулировать значение pH реакционной смеси. Значение pH реакционной смеси может находиться в диапазоне pH от 7 до 10. Благодаря регулированию pH реакционной смеси во время образования композита на частицах оксида металла можно обеспечивать равномерное покрытие. Предшественник диоксида кремния может представлять собой раствор силиката натрия, в то время как предшественник оксида алюминия может представлять собой гексагидрат хлорида алюминия, алюминат натрия или коллоидный оксид алюминия.

После образования композита его можно выделять из реакционной смеси с помощью фильтрации или центрифугирования. Композит можно промывать водой и сушить.

Из диоксида кремния, силиката, диоксида циркония или оксида алюминия можно формировать покрытие, которое, по меньшей мере, частично, окружает частицу оксида металла. Следовательно металлоксидный компонент, по меньшей мере, частично, можно покрывать диоксидом кремния, силикатом, диоксидом циркония или оксидом алюминия (т.е. вторым компонентом).

Частицы оксида металла можно распределять или внедрять в диоксидкремниевую, силикатную, диоксидциркониевую или оксидноалюминиевую фазу. Диоксидкремниевая, силикатная, диоксидциркониевая или оксидноалюминиевая фаза может представлять собой непрерывную фазу. Диоксидкремниевая фаза может представлять собой непрерывную аморфную фазу. Композит может иметь гомогенную морфологическую структуру или негомогенную морфологическую структуру. Композит может иметь разностороннюю гомогенную морфологическую структуру. Композит может представлять собой смесь наностержней и разносторонней (негомогенной) морфологической структуры.

Когда оксид металла в композите представляет собой оксид цинка, оксид цинка может иметь гексагональную структуру.

Композитный пигмент может иметь структуру типа ядро-оболочка. Ядро в структуре типа ядро-оболочка может быть полым или пустым, в то время как оболочки в структуре типа ядро-оболочка состоят из чередующихся слоев металлоксидного слоя (или слоя первого компонента) и диоксидкремниевых, силикатных, диоксидциркониевых, металлоксидных или оксидноалюминиевых слоев (или слоя второго компонента). Диоксидкремниевый, силикатный, диоксидциркониевый, металлоксидный или оксидноалюминиевый слой (или слой второго компонента), по меньшей мере, частично может покрывать металлоксидный слой (или слой первого компонента). Число слоев специально не ограничивается.

В описанных выше вариантах осуществления изобретения разница в коэффициентах преломления разных уложенных слоями материалов улучшает обратное рассеяние света. В структуре типа ядро-оболочка более значительная разница в коэффициентах преломления создается путем формирования поллого слоистого неорганического композитного пигмента. В таком пигменте после сушки остается полое пространство, которое содействует лучшему обратному рассеянию света, приводящему к лучшей укрывистости.

Композит в рецептуре краски может служить для замены диоксида титана, при этом укрывистость рецептуры краски сохраняется, по существу, такой же или даже повышается по сравнению с традиционной рецептурой краски без композита. Композит может поддерживать или повышать стабильность рецептуры краски, сохраняя или повышая при этом укрывистость рецептуры краски.

Композит может служить для замены до 30% частиц диоксида титана в рецептуре краски. Композит может замещать до 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10%, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 или 1% частиц диоксида титана в рецептуре краски.

Рецептура краски может иметь укрывистость в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из бо-

лее 85, более 86, более 87, более 88, более 89, более 90, более 91, более 92, более 93, более 94, более 95, более 96, более 97, более 98 и более 99%. Следовательно замена частиц традиционного диоксида титана композитом не может, по существу, влиять на укрывистость рецептуры краски. Соответственно можно применять меньшее количество диоксида титана по сравнению с тем, которое обычно применяют, чтобы сделать лакокрасочные покрытия светонепроницаемыми без ущерба для укрывистости и/или стабильности рецептуры краски.

Рецептура краски может иметь, по существу, такую же укрывистость или повышенную укрывистость по сравнению с другой рецептурой краски без композита.

Оксид металла в упомянутом композите можно выбирать из группы, состоящей из оксида цинка, оксида бария, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида магния и оксида циркония. В одном из вариантов осуществления изобретения оксид металла представляет собой оксид цинка.

Композитный пигмент может быть токсичным для микроорганизмов и, следовательно, может оказывать противомикробное действие (такое как противобактериальное или фунгицидное действие). Следовательно композиционный пигмент в рецептуре краски может быть способен повышать укрывистость рецептуры краски, сохраняя при этом или повышая стабильность рецептуры краски. Вместе с этим, композиционный пигмент может быть способен оказывать противомикробное действие, повышая при этом долговечность и срок службы рецептуры краски. Если рецептуру краски наносить на поверхность и высушивать, противомикробное действие композиционного пигмента также может распространяться на высохшую краску.

Композит, содержащий оксид металла, такой как оксид цинка, может выполнять функцию УФ-поглопителя и может придавать рецептуре краски противомикробные свойства. Это возможно благодаря размеру частиц оксида цинка, такому как размер частиц менее 40 нм, который приводит к упомянутым свойствам. Следовательно долговечность рецептуры краски в целом можно улучшать путем включения в рецептуру краски композита.

Рецептура краски может соответствовать акриловой краске на водной основе, виниловой краске на водной основе, полиуретановой краске, алкидной краске, термоотверждаемой краске и краске на основе растворителя.

Также предлагается способ изготовления рецептуры краски, содержащий стадию включения в рецептуру краски эффективного количества композиционного пигмента, выбранного из группы, состоящей из оксида металла/диоксида кремния, оксида металла/силиката, оксида металла/оксида алюминия, оксида металла/оксида металла и оксида металла/диоксида циркония с целью повышения укрывистости упомянутой рецептуры.

Эффективное количество композиционного пигмента в рецептуре краски может находиться в диапазоне от 1 до 5 мас.% в расчете на общую массу рецептуры краски.

#### **Краткое описание чертежей**

Прилагаемые чертежи иллюстрируют раскрытый вариант осуществления изобретения и служат для объяснения принципов раскрытого варианта осуществления изобретения. Однако следует понимать, что чертежи предназначены только для целей иллюстрации, а не в качестве определения ограничений изобретения.

На фиг. 1 показана дифрактограмма (полученная при X-дифракционном рентгеновском анализе (XRD)) образованного по примеру 2 нанокompозита оксида цинка с диоксидом кремния, нанесенным в виде покрытия.

На фиг. 2 показана микрофотография, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), образованного по примеру 2 нанокompозита оксида цинка с диоксидом кремния, нанесенным в виде покрытия. На фиг. 2(a) показана микрофотография при низком увеличении; на фиг. 2(b) показана микрофотография при более высоком увеличении; и на фиг. 2(c) показана микрофотография при высоком разрешении. На упомянутых фигурах увеличение указано опосредованно с помощью "линейного масштаба", соответствующего размеру в нанометрах.

На фиг. 3 показана дифрактограмма (XRD) образованного по примеру 3 нанокompозита оксида цинка с оксидом алюминия, нанесенным в виде покрытия.

На фиг. 4 показана микрофотография (ПЭМ) образованного по примеру 3 нанокompозита оксида цинка с оксидом алюминия, нанесенным в виде покрытия. На фиг. 4 (a) показана микрофотография при низком увеличении; на фиг. 4(b) показана микрофотография при более высоком увеличении; и на фиг. 4 (c) показана микрофотография при высоком разрешении. На упомянутых фигурах увеличение указано опосредованно с помощью "линейного масштаба", соответствующего размеру в нанометрах.

На фиг. 5 показана дифрактограмма наноразмерного оксида цинка, полученного по примеру 1 для сравнения.

На фиг. 6 и 7 приведены изображения полых частиц композита на основе диоксида кремния, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии.

#### **Примеры**

Неограничивающие примеры изобретения будут дополнительно описаны более подробно со ссылкой на конкретные примеры и пример для сравнения, которые не должны рассматриваться как ограничивающие каким-либо образом объем изобретения.

Пример 1. Непосредственное получение in-situ нанокомпозита ZnO-диоксид кремния.

204 г безводного хлорида цинка (получен от компании Mega chemicals, Сингапур) растворяли в 150 г воды, добавляли к полученному раствору 0,5 г Indoemul CO-02 и перемешивали при 1500 об./мин в течение 5 мин. К полученному при перемешивании раствору добавляли 300 г 40%-ного раствора гидроксида натрия в течение 2,5 ч. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 2-х дополнительных ч. Затем с применением ледяной уксусной кислоты доводили значение pH реакционной смеси до pH 7-7,5 и добавляли 15,6 г раствора силиката натрия (10% оксида натрия и 28% диоксида кремния, получен от компании SD Fine chemicals Ltd., г. Мумбаи, Индия). Значение pH регулировали в диапазоне от 10 до 8,5 и перемешивали реакционную смесь в течение одного часа до тех пор, пока pH постепенно не достигал значения 9,5. Значение pH снова доводили до 7,5 и перемешивали реакционную смесь в течение одного дополнительного часа. Затем реакционную смесь фильтровали и промывали водой. Полученное при фильтровании твердое вещество сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 24 ч.

Высушенное твердое вещество измельчали в порошок и исследовали с применением БЭТ-метода анализа удельной поверхности (21,97 м<sup>2</sup>/г), XRD (см. фиг. 1) и ПЭМ (см. фиг. 2).

На дифрактограмме, показанной на фиг. 1, главные пики расположены около 31,76; 34,39; 36,24; 47,52; 56,59; 62,81; 66,37 и 67,92 (°2θ), что подтверждает присутствие ZnO с гексагональной структурой (группа симметрии кристаллической решетки P63mc). С применением уравнения Шеррера рассчитывали размер кристаллов, равный 23,5 нм. Остальные пики соответствовали SiO<sub>2</sub> и Zn(OH)<sub>2</sub>. Из дифрактограммы очевидно, что образовавшийся SiO<sub>2</sub> был аморфным. После нанесения на ZnO покрытия в виде диоксида кремния такие пики ZnO, сдвинутые на 0,02 Å в левую сторону, подтверждали присутствие SiO<sub>2</sub>.

Из ПЭМ-фотографии на фиг. 2(а) можно видеть, что синтезированный порошок имел неомогенную морфологию, которая представляла собой смесь наностержней и разносторонней морфологической структуры. Более высокое увеличение (см. фиг. 2(б)) показало, что наностержни, состоящие из ~10 нм ZnO, внедрены в непрерывную аморфную SiO<sub>2</sub>-фазу. Межплоскостное расстояние (см. фиг. 2(с)) составляло 3,3 Å и было близко к межплоскостному расстоянию для плоскостей (100) ZnO (3,25 Å).

Пример 2. Синтез нанокомпозита оксид цинка-диоксид кремния.

Около 90 г наноразмерного ZnO (полученного по примеру 1) суспендировали и перемешивали в 105 мл воды с 0,1 г поверхностно-активного вещества на основе третичных жирных аминов - производных жирных кислот кокосового масла Кока-бис(гидроксиэтил)амин (Indoemul CO-02, получен от компании Indoamine Ltd, г. Барода, Индия). К полученной суспензии добавляли 15 г 30%-го раствора имеющегося в продаже коллоидного диоксида кремния (Bindzil, получен от компании Akzo Nobel, Нидерланды) и перемешивали при 1500 об./мин в течение 15 мин. Затем к реакционной смеси добавляли 0,7 г 10%-го раствора хлорида алюминия (получен от компании Access Chemicals, Сингапур) и перемешивали в течение 1 ч. Полученную густую пасту сушили в сушильном шкафу и использовали для анализа. Удельная поверхность порошка составляла 23,43 м<sup>2</sup>/г.

Пример 3. Рецепт краски с применением нанокомпозита ZnO-диоксид кремния.

Полученный по примеру 1 нанокомпозит ZnO-диоксид кремния вместе с диоксидом титана (TiO<sub>2</sub>) в качестве основного пигмента применяли для получения акриловой краски на водной основе. Рецепт краски была названа "рецепт краски с нанокомпозитом ZnO-диоксид кремния". Масса TiO<sub>2</sub>, присутствующего в такой рецептуре, была меньше по сравнению с массой TiO<sub>2</sub>, присутствующего в стандартной рецептуре, описанной ниже. Для сравнения готовили рецептуру акриловой краски на водной основе с применением только TiO<sub>2</sub>-пигментов. Такая рецептура была названа "стандартная рецептура".

Когда в "рецептуре с нанокомпозитом ZnO-диоксид кремния" TiO<sub>2</sub> заменяли композитом, наблюдали уменьшение общего объема пигмента. Для сохранения одинаковой объемной концентрации пигмента в рецептурах, приведенных ниже в табл. 1, упомянутое уменьшение объема пигмента возмещали за счет повышения количества диоксида кремния и/или талька.

С применением рефлектометра ZEHNTNER (Zehntner Testing Instruments, Швейцария) измеряли коэффициент контрастности (укрывистости) краски. Исследования по ускоренному хранению проводили путем хранения краски при 60°C в течение четырнадцати дней и визуальной оценки внешнего вида краски в отношении образования любой корки, образования плотного осадка и текучести краски.

Таблица 1. Рецепт краски с применением нанокомпозита ZnO-диоксид кремния

| № | Материалы                                          | Стандартная рецептура (в граммах) | Рецептура с нанокомпозитом ZnO-диоксид кремния (в граммах) |
|---|----------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1 | Наполнитель: Bindzil E411 (Akzo Nobel, Нидерланды) | 0,50                              | 0,50                                                       |

|    |                                                                                           |                                                         |                                                                                        |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 2  | Противомикробный агент: омадин цинка (Arch Chemicals, США)                                | 1,00                                                    | 1,0                                                                                    |
| 3  | Диспергатор: Orotan 1850E (Dow Chemicals, США)                                            | 1,00                                                    | 1,00                                                                                   |
| 4  | Противопенный агент: Dapro 7010 (Elementis, Корея)                                        | 0,25                                                    | 0,25                                                                                   |
| 5  | Вода                                                                                      | 18,94                                                   | 20,34                                                                                  |
| 6  | Наноккомпозит ZnO-диоксид кремния                                                         | –                                                       | 2,00                                                                                   |
| 7  | диоксид титана R900 (Dupont, США)                                                         | 23,00                                                   | 16,67                                                                                  |
| 8  | Карбонат кальция                                                                          | 3,64                                                    | 5,62                                                                                   |
| 9  | Тальк                                                                                     | 1,87                                                    | 2,82                                                                                   |
| 10 | Пирогенный диоксид кремния                                                                | 0,30                                                    | 0,30                                                                                   |
| 11 | Эмульсия акриловой смолы (UCAR™ 362, The Dow Chemical Company, Калифорния, США)           | 35,00                                                   | 35,00                                                                                  |
| 12 | Эмульсия ROPAUQUE™ (The Dow Chemical Company, Калифорния, США)                            | 12,00                                                   | 12,00                                                                                  |
| 13 | Texanol (Eastman Chemical Company, Теннесси, США)                                         | 0,70                                                    | 0,70                                                                                   |
| 14 | 2-амино-2-метил-1-пропанол + 5% воды (AMP™-95, The Dow Chemical Company, Калифорния, США) | 0,30                                                    | 0,30                                                                                   |
| 15 | Моноэтиленгликоль (Dow Chemicals, США)                                                    | 1,00                                                    | 1,00                                                                                   |
| 16 | Тергитол NP9 (Dow Chemicals, США)                                                         | 0,50                                                    | 0,50                                                                                   |
|    | Коэффициент контрастности (укрывистость), %                                               | 95,15                                                   | 95,84                                                                                  |
|    | Испытание на ускоренное хранение                                                          | После испытания: краска с немного пониженной текучестью | После испытания: однородная краска с немного большей вязкостью и пониженной текучестью |

Как видно из приведенной выше табл. 1, стабильность и укрывистость рецептуры краски с композитом сопоставима с такой же рецептурой краски, но без композита. Кроме того, композит может уменьшать необходимое количество диоксида титана приблизительно на 27%, приводя к экономии затрат.

#### Пример 4. Непосредственное получение in-situ наноккомпозита ZnO-оксид алюминия.

68 г безводного хлорида цинка растворяли в 90 мл воды, к полученному раствору добавляли 2,5 г анионного диспергатора Coatex P90 (получен от компании Arkema, США) и перемешивали при 1500 об./мин в течение 5 мин. К полученному раствору при перемешивании добавляли 100 г 40%-го раствора гидроксида натрия в течение периода времени 2,5 ч. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 2-х дополнительных часов. Затем значение pH реакционной смеси доводили до 8,5 с применением ледяной уксусной кислоты. Добавляли около 12,2 г гексагидрата хлорида алюминия и доводили pH реакционной смеси до 7. В течение пятнадцати минут добавляли около 14 г 40%-го раствора гидроксида натрия при очень хорошем перемешивании. Значение pH реакционной смеси поддерживали в диапазоне от 8,0 до 8,5 в течение периода времени 1,5 ч. Затем выпавшее в осадок твердое вещество отфильтровывали, промывали водой и сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 24 ч.

Удельная поверхность порошка после сушки твердого вещества составляла 78,9 м<sup>2</sup>/г. Дифрактограмма и ПЭМ-фотография наноккомпозита ZnO-оксид алюминия приведены на фиг. 3 и фиг. 4 соответственно.

На дифрактограмме наноккомпозита ZnO с нанесенным покрытием в виде оксида алюминия, как видно на фиг. 3, главные пики расположены около 31,76; 34,39; 36,24; 47,52; 56,59; 62,81; 66,37 и 67,92 (°2θ), что подтверждает присутствие ZnO с гексагональной структурой (группа симметрии кристаллической решетки - P63mc). С применением уравнения Шеррера рассчитывали размер кристаллов, равный 25,1 нм. Наряду с наноразмерным ZnO образовались другие фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlZn<sub>7</sub>O<sub>10</sub>. Из дифрактограммы очевидно, что на наноразмерный ZnO в виде покрытия была нанесена кристаллическая фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждает присутствие композитного покрытия.

ПЭМ-фотографии (фиг. 4(a), фиг. 4(b)) показывали, что синтезированный порошок представлял со-



бой разностороннюю фазу. Межплоскостное расстояние (см. фиг. 4(с)) составляло 2,5 Å и было близко к межплоскостному расстоянию для плоскостей (002) ZnO (2,6 Å).

Пример 5. Композитный пигмент на основе полого диоксида кремния.

30 г наноразмерного карбоната кальция (получен от компании Nano Materials Technology Pte Ltd, Сингапур) суспендировали в 300 мл воды при быстром перемешивании. Добавляли около 34,8 г тетраэтилортосиликата (полученного от компании Sinopharm Chemical Reagent Company Limited, Китай) и доводили значение pH до 8,5 с помощью аммиака. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч и доводили значение pH до 6 путем медленного добавления ледяной уксусной кислоты. После того, как полностью прекращалось выделение диоксида углерода, путем фильтрования и сушки выделяли образец полого диоксида кремния.

Полученную выше реакционную смесь можно полностью превращать в композитный пигмент, состоящий из полого диоксида кремния-оксида цинка-диоксида кремния. Для этого около 408 г безводного хлорида цинка растворяли в реакционной смеси с последующим добавлением Indoemul CO-02 (0,25 г). В течение 2,5 ч добавляли 450 г 54% раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 2-х дополнительных часов и доводили значение pH до 8-8,5. К полученной реакционной смеси добавляли около 33 г коллоидного диоксида кремния и перемешивали смесь в течение 1 ч. После окончания реакции полый композитный пигмент отфильтровывали, промывали водой и сушили в сушильном шкафу при 80°C.

Таблица 2: Рецепт краски с применением композита полый диоксид кремния-ZnO-диоксид кремния

| №  | Материалы                                                                                 | Стандартная рецептура (в граммах)                       | Рецептура с нанокompозитом ZnO-диоксид кремния (в граммах)                             |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | Наполнитель: Bindzil E411 (Akzo Nobel, Нидерланды)                                        | 0,40                                                    | 0,40                                                                                   |
| 2  | Противомикробный агент: омадин цинка (Arch Chemicals, США)                                | 1,00                                                    | 1,0                                                                                    |
| 3  | Диспергатор: Orotan 1850E (Dow Chemicals, США)                                            | 1,00                                                    | 1,00                                                                                   |
| 4  | Противопенный агент: Dapro 7010 (Elementis, Корея)                                        | 0,25                                                    | 0,25                                                                                   |
| 5  | Вода                                                                                      | 22,54                                                   | 22,14                                                                                  |
| 6  | Композит полый диоксид кремния-ZnO-диоксид кремния                                        | -                                                       | 2,00                                                                                   |
| 7  | Диоксид титана R900 (Dupont, США)                                                         | 23,00                                                   | 16,98                                                                                  |
| 8  | Карбонат кальция                                                                          | 4,94                                                    | 7,42                                                                                   |
| 9  | Тальк                                                                                     | 1,86                                                    | 2,57                                                                                   |
| 10 | Пирогенный диоксид кремния                                                                | 0,30                                                    | 0,30                                                                                   |
| 11 | Эмульсия акриловой смолы (UCAR™ 362, The Dow Chemical Company, Калифорния, США)           | 34,00                                                   | 34,00                                                                                  |
| 12 | Эмульсия ROPAQUE™ (The Dow Chemical Company, Калифорния, США)                             | 9,00                                                    | 9,00                                                                                   |
| 13 | Texanol (Eastman Chemical Company, Теннесси, США)                                         | 1,00                                                    | 1,00                                                                                   |
| 14 | 2-амино-2-метил-1-пропанол + 5% воды (AMP™-95, The Dow Chemical Company, Калифорния, США) | 0,30                                                    | 0,30                                                                                   |
| 15 | Моноэтиленгликоль (Dow Chemicals, США)                                                    | 1,00                                                    | 1,00                                                                                   |
| 16 | Тергитол NP9 (Dow Chemicals, США)                                                         | 0,50                                                    | 0,50                                                                                   |
|    | Коэффициент контрастности (укрывистость), %                                               | 95,84                                                   | 95,89                                                                                  |
|    | Испытание на ускоренное хранение                                                          | После испытания: краска с немного пониженной текучестью | После испытания: гомогенная краска с немного большей вязкостью и пониженной текучестью |

Пример 1( для сравнения). Синтез наноразмерного оксида цинка в смеси метанол/вода.

32 г гексагидрата нитрата цинка (получен от компании Accesschem Pte Ltd., Сингапур) растворяли в 67,5 г метанола (получен от компании Accesschem Pte Ltd, Сингапур) и 40 г воды.

8,7 г гидроксида натрия (получен от компании Sigma Aldrich, шт. Миссури, США) отдельно растворяли в 40 г воды и медленно добавляли к смеси гексагидрата нитрата цинка (с метанолом) в течение 1 ч и 15 мин.

После добавления реакционную смесь перемешивали в течение 1,5 ч. Затем добавляли приблизительно 120 мл воды и перемешивали смесь в течение 1,5 дополнительных часов.

Затем реакционную смесь фильтровали и промывали водой до значения pH фильтрата, равного 7. Полученный материал в виде твердого остатка сушили в сушильном шкафу при 80°C и измельчали до получения белого тонкодисперсного порошка.

Характеристика наноразмерного оксида цинка.

Белый тонкодисперсный порошок анализировали с помощью дифракционного рентгеновского анализа (XRD), и полученная дифрактограмма приведена на фиг. 5. Как видно из фиг. 5 дифрактограмма подтверждает, что был получен чистый оксид цинка (ZnO). Конкретно, значения трех главных пиков 26 (тета) на фиг. 5 находились при 31,72; 34,45; и 36,21, что соответствовало стандартным пикам ZnO, перечисленным в картотеке Объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS) Card No. 36-1451, группа симметрии кристаллической решетки P6<sub>3</sub> mc.

Тонкодисперсный белый порошок также анализировали с помощью метода Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). Измерение удельной поверхности БЭТ-методом показало, что полученный ZnO имеет удельную поверхность 27,8 м<sup>2</sup>/г.

Рецептура краски с применением наноразмерного ZnO.

Наноразмерный оксид цинка (нано-ZnO) вместе с диоксидом титана (TiO<sub>2</sub>) в качестве основного пигмента применяли для создания акриловой краски на водной основе. Рецепт была названа "рецептура с нано-ZnO". Масса TiO<sub>2</sub>, присутствующая в такой рецептуре, составляла 70% от массы, присутствующей в стандартной рецептуре, описанной ниже. Для сравнения готовили рецептуру акриловой краски на водной основе с применением только TiO<sub>2</sub>-пигментов. Такая рецептура была названа "стандартная рецептура".

Когда в "рецептуре с нано-ZnO" 30% необходимого TiO<sub>2</sub> заменяли наноразмерным оксидом цинка, наблюдали уменьшение общего объема пигмента. Для сохранения одинаковой объемной концентрации пигмента в рецептурах, приведенных ниже в табл. 3 (2), упомянутое уменьшение объема пигмента возмещали за счет повышения количества диоксида кремния и/или талька.

С применением рефлектметра ZEHNTNER (Zehntner Testing Instruments, Швейцария) измеряли коэффициент контрастности (укрывистости) краски. Исследования по ускоренному хранению проводили путем хранения краски при 60°C в течение четырнадцати дней и визуальной оценки внешнего вида краски в отношении образования любой корки, образования плотного осадка и текучести краски.

Таблица 3. Рецепттура краски с применением наноразмерного ZnO

| №  | Материалы                                                                                 | Стандартная<br>рецептура<br>(в граммах)      | Рецептура с<br>нано-ZnO<br>(в граммах)                    |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1  | Наполнитель-1: (Aquaflow™ NHS 300, Hercules Inc. Delaware, США)                           | 0,20                                         | 0,20                                                      |
| 2  | Наполнитель-2: (Aquaflow™ NHS 300, Hercules Inc. Delaware, США)                           | 1,00                                         | 1,0                                                       |
| 3  | Диспергатор: (Coatex P90, Coatex Inc., Arkema, Южная Каролина, США)                       | 0,50                                         | 0,50                                                      |
| 4  | Противопенный агент: Tego® Foatex 825, Evonik Industries, Германия)                       | 0,45                                         | 0,45                                                      |
| 5  | Вода                                                                                      | 30,58                                        | 28,00                                                     |
| 6  | нано-ZnO                                                                                  | –                                            | 1,50                                                      |
| 7  | Диоксид титана                                                                            | 27,00                                        | 18,90                                                     |
| 8  | Карбонат кальция                                                                          | 20,50                                        | 20,50                                                     |
| 9  | Диоксид кремния                                                                           | 0,98                                         | 5,00                                                      |
| 10 | Пирогенный диоксид кремния                                                                | 0,98                                         | 0,98                                                      |
| 11 | Эмульсия акриловой смолы (UCAR™ 362, The Dow Chemical Company, Калифорния, США)           | 43,50                                        | 43,50                                                     |
| 12 | Эмульсия ROPACQUE™ (The Dow Chemical Company, Калифорния, США)                            | 19,5                                         | 19,5                                                      |
| 13 | Texanol (Eastman Chemical Company, Теннесси, США)                                         | 2,76                                         | 2,76                                                      |
| 14 | 2-амино-2-метил-1-пропанол + 5% воды (AMP™-95, The Dow Chemical Company, Калифорния, США) | 0,15                                         | 0,15                                                      |
|    | Коэффициент контрастности (укрывистость), %                                               | 91,83                                        | 93,81                                                     |
|    | Испытание на ускоренное хранение                                                          | После испытания: краска с немного пониженной | Не выдержала испытания: краска загустевала с образованием |
|    |                                                                                           | текучестью                                   | густой массы                                              |

Как видно из табл. 3 (2) включение наноразмерного оксида цинка, несмотря на повышение укрывистости рецептуры краски, вызывало гелеобразование в рецептуре краски и краска становилась нестабильной.

#### Области применения

Раскрытая композиция предпочтительно повышает стабильность рецептуры краски без ущерба для рентабельности производства рецептур красок или без ущерба для укрывистости рецептуры краски.

Предпочтительно раскрытая композиция допускает более низкое количество необходимого дорогостоящего исходного материала в рецептурах красок, не лишая рецептуры красок требуемых свойств. В вариантах осуществления изобретения композит согласно настоящему изобретению можно применять для частичной замены относительно более дорогостоящего оксидтитанового пигмента (TiO<sub>2</sub>) в рецептурах красок. Кроме того, раскрытая композиция обладает повышенной долговечностью по отношению к природным факторам.

Предпочтительно раскрытый композит придает композиции противобактериальные свойства.

Предпочтительно раскрытый композит повышает устойчивость композиции к действию ультрафиолетового излучения, придавая при этом композиции долговечность.

Предпочтительно раскрытый композит не вымывается из композиции.

Предпочтительно в вариантах осуществления изобретения раскрытый композит согласно настоящему изобретению можно применять для частичной замены традиционного ZnO при вулканизации каучука.

В вариантах осуществления изобретения раскрытый композит согласно настоящему изобретению можно применять в качестве широкополосного полупроводника в некоторых радиотехнических областях применения.

В вариантах осуществления изобретения раскрытый композит согласно настоящему изобретению также можно применять либо сам по себе, либо в комбинации с другими наноматериалами, такими как глина, в полимерных композитах для улучшения сопротивления истиранию и износостойкости.

В вариантах осуществления изобретения раскрытый композит согласно настоящему изобретению можно распределять в органических растворителях и полимерах с целью увеличения долговечности органических полимерных композитов по отношению к природным факторам.

Очевидно, что специалисту в данной области техники после прочтения вышеизложенного описания

будут очевидны различные другие модификации и варианты изобретения без отступления от существа и объема изобретения, при этом подразумевается, что все такие модификации и варианты входят в объем прилагаемой формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композитный пигмент для повышения укрывистости рецептуры краски в видимом диапазоне за счет обратного рассеяния, содержащий оксид металла в качестве первого компонента и второй компонент, выбранный из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония, где:

оксид металла в качестве первого компонента, по меньшей мере, частично, покрыт вторым компонентом;

указанный оксид металла в первом компоненте выбран из группы, состоящей из оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония;

размер частиц оксида металла указанного первого компонента находится в диапазоне от 5 до 100 нм; и

(А) композитный пигмент представляет собой смесь наностержней и частиц с разносторонней морфологической структурой; или

(В) композитный пигмент имеет структуру типа полое ядро-оболочка.

2. Композитный пигмент для повышения укрывистости рецептуры краски в видимом диапазоне за счет обратного рассеяния, содержащий оксид металла в качестве первого компонента и второй компонент, выбранный из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония, где:

оксид металла в качестве первого компонента, по меньшей мере, частично, покрыт вторым компонентом;

указанный оксид металла в первом компоненте выбран из группы, состоящей из оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония;

размер частиц оксида металла указанного первого компонента находится в диапазоне от 5 до 100 нм; и

(А) композитный пигмент представляет собой смесь наностержней и частиц с разносторонней морфологической структурой; или

(В) композитный пигмент имеет структуру типа полое ядро-оболочка, состоящую из оболочек из чередующихся слоев первого и второго компонентов.

3. Композитный пигмент по пп.1-2, в котором композитный пигмент представляет собой смесь наностержней и частиц с разносторонней морфологической структурой.

4. Композитный пигмент по пп.1-2, где указанный композитный пигмент имеет структуру типа полое ядро-оболочка.

5. Способ изготовления композитного пигмента по пп.1-4, включающий:

выбор оксида металла в качестве первого компонента;

выбор второго компонента из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния, диоксида циркония и любого их предшественника;

выбор основного водного раствора, где основание выбирают из гидроксида натрия, гидроксида калия или гидроксида кальция;

смешивание первого компонента, второго компонента и основного раствора с получением реакционной смеси для получения композитного пигмента, выбранного из группы, состоящей из оксида металла/диоксида кремния и оксида металла/оксида металла, причем указанный оксид металла в первом компоненте выбирают из группы, состоящей из оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония,

где способ включает регулирование значения pH реакционной смеси в диапазоне от 7 до 10 для достижения равномерного осаждения или покрытия.

6. Способ по п.5, дополнительно включающий добавление к основному водному раствору поверхностно-активного вещества или диспергатора для уменьшения размера частиц первого компонента до наноразмерного диапазона.

7. Способ по п.5, дополнительно включающий: фильтрование или центрифугирование композитного пигмента из реакционной смеси;

промывку композитного пигмента водой; и сушку композитного пигмента.

8. Способ изготовления композитного пигмента по пп.1-4, включающий:

(а) смешивание вместе соли металла и основного водного раствора с получением оксида металла первого компонента;

(b) добавление второго компонента к оксиду металла со стадии (а) с получением реакционной смеси для образования композитного пигмента, выбранного из группы, состоящей из оксида металла/диоксида кремния и оксида металла/оксида металла, причем

основание выбирают из гидроксида натрия, гидроксида калия или гидроксида кальция; причем второй компонент выбирают из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония, и любого их предшественника;

указанный оксид металла в первом компоненте выбирают из группы, состоящей из оксида цинка, оксида алюминия, оксида сурьмы, оксида бария, оксида магния и диоксида циркония,

где способ включает регулирование значения pH реакционной смеси в диапазоне от 7 до 10 для достижения равномерного осаждения или покрытия.

9. Способ по п.8, дополнительно включающий:

добавление поверхностно-активного вещества типа амина к оксиду металла, полученному на стадии (а), для создания заряда на частицах первого компонента перед стадией (б).

10. Способ по п.8, дополнительно включающий добавление к основному водному раствору поверхностно-активного вещества или диспергатора для уменьшения размера частиц первого компонента до наноразмерного диапазона.

11. Способ по п.8, дополнительно включающий: фильтрование или центрифугирование композитного пигмента из реакционной смеси; промывку композитного пигмента водой; и сушку композитного пигмента.

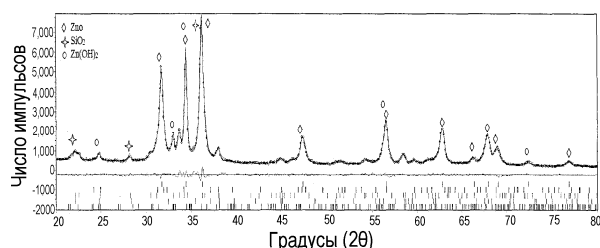
12. Композиция краски, содержащая композитный пигмент по любому из пп.1-4 в количестве от 1 до 5 мас.% в расчете на общую массу указанной композиции краски, где композиция краски имеет укрывистость или коэффициент контрастности в видимом диапазоне более 85%.

13. Композиция краски по п.12, где композиция краски представляет собой акриловую краску на водной основе, виниловую краску на водной основе, полиуретановую краску, алкидную краску, термоотверждаемую краску и краску на основе растворителя.

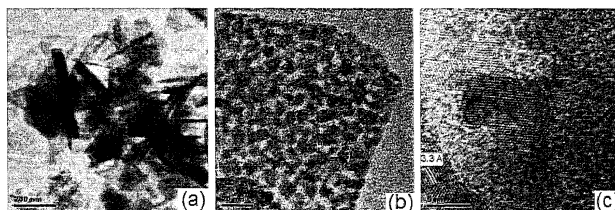
14. Композиция краски по п.12, дополнительно содержащая по меньшей мере один из 2-амино-2-метил-1-пропанола и моноэтиленгликоля.

15. Способ изготовления композиции краски по пп.12-14, содержащий следующие стадии:

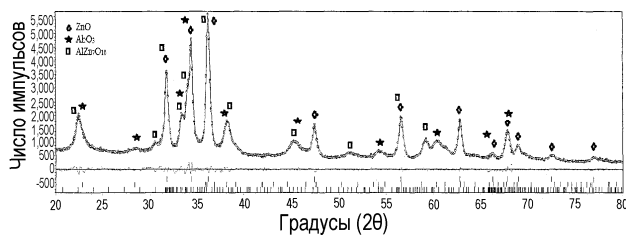
введение в указанную композицию эффективного количества композитного пигмента как описано в пп.1-4, где эффективное количество находится в диапазоне от 1 до 5 мас.% в расчете на общую массу композиции краски, причем композиция краски имеет укрывистость или коэффициент контрастности в видимом диапазоне более 85%.



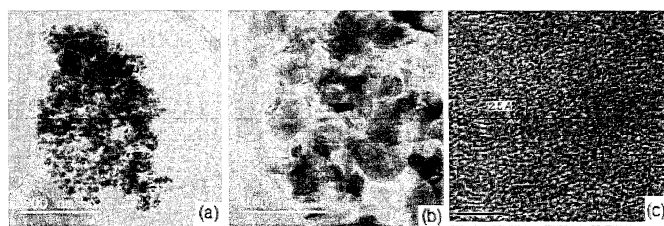
Фиг. 1



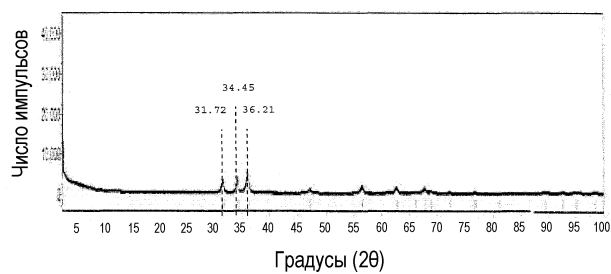
Фиг. 2



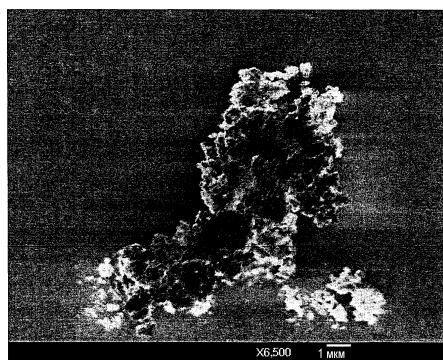
Фиг. 3



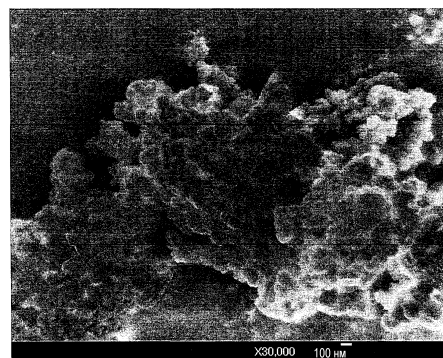
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

