



(51) МПК
C09C 1/00 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016134937, 26.08.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.08.2016

Дата регистрации:
 20.09.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.08.2016

(45) Опубликовано: 20.09.2017 Бюл. № 26

Адрес для переписки:

129110, Москва, а/я 165, Зуйкову С.А.

(72) Автор(ы):

Задорин Дмитрий Николаевич (RU),
 Приходько Владислав Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Задорин Дмитрий Николаевич (RU),
 Приходько Владислав Владимирович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 6508876 B1, 21.01.2003. RU
 94041743 A1, 27.07.1996. RU 2146687 C1,
 20.03.2000. US 7608330 B2, 27.10.2009. WO
 9639307 A1, 12.12.1996.

(54) Прозрачный субстрат, содержащий метамерный пигмент или метамерное сочетание пигментов, и многослойный пигмент на его основе

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при получении декоративных и автомобильных лакокрасочных покрытий, антикоррозионных покрытий, при окраске пластиков, в полиграфии, в производстве красок для стекла и керамики и декоративной косметики. Пленкообразующий раствор для получения субстрата многослойного пигмента содержит связующее вещество, растворитель, образующий коллоидный раствор со связующим веществом, метамерный пигмент или метамерное сочетание пигментов. Указанные пигменты представляют собой частицы избирательно поглощающего ультрадисперсного пигмента или сочетания пигментов диаметром меньше 80 нм, имеющих, по меньшей мере, два максимума пропускания в видимом диапазоне.

Раствор дополнительно содержит поверхностно-активное вещество. Способ получения субстрата многослойного пигмента включает подачу на пенообразующее устройство пленкообразующего раствора с образованием вспененного материала. Затем проводят конвективную, радиационную или индуктивную сушку вспененного материала. Высушенный материал измельчают с образованием частиц субстрата. Полученные частицы промывают слабой кислотой или раствором кислых солей, сушат и проводят термическую обработку. Изобретение позволяет усилить контрастность изменения цвета многослойного пигмента при изменении угла обзора или при изменении условий освещения. 5 н. и 4 з.п. ф-лы, 7 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09C 1/00 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016134937, 26.08.2016**(24) Effective date for property rights:
26.08.2016Registration date:
20.09.2017

Priority:

(22) Date of filing: **26.08.2016**(45) Date of publication: **20.09.2017** Bull. № 26

Mail address:

129110, Moskva, a/ya 165, Zujkovu S.A.

(72) Inventor(s):

**Zadorin Dmitrij Nikolaevich (RU),
Prihodko Vladislav Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zadorin Dmitrij Nikolaevich (RU),
Prihodko Vladislav Vladimirovich (RU)**(54) **TRANSPARENT SUBSTRATE CONTAINING METHAMERIC PIGMENT OR METAMERIC COMBINATION OF PIGMENTS AND MULTILAYER PIGMENTS ON ITS BASIS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: film-forming solution for the preparation of multilayer pigment substrate contains a binder, a solvent that forms a colloidal solution with a binder, a metameric pigment or a metameric combination of pigments. The said pigments are particles of a selectively absorbing ultradispersed pigment or a combination of pigments having a diameter of less than 80 nm having at least two transmission maxima in the visible range. The solution additionally contains a surfactant. Method for producing a multilayer

pigment substrate comprises feeding a film-forming solution to the foaming agent to form a foam material. Convective, radiation or inductive drying of the foamed material is then carried out. The dried material is ground to form substrate particles. The obtained particles are washed with a weak acid or a solution of acidic salts, dried and heat-treated.

EFFECT: increasing the contrast of colour change of multilayer pigment when the angle of view is changed or when lighting conditions change.

9 cl, 7 ex

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения многослойных перламутровых пигментов, в частности к технологии получения окрашенного прозрачного субстрата, имеющего толщину от 50 до 700 нм, и цветопеременных пигментов на его основе.

5 Областью применения таких пигментов являются декоративные и автомобильные лакокрасочные покрытия, антикоррозионные покрытия, окраска пластиков, полиграфия, особенно печатные краски для защитных технологий, краски для стекла и керамики, декоративная косметика.

Уровень техники

10 Известен способ получения плоских частиц субстрата с помощью вспучивания, сушки и последующего измельчения коллоидных растворов соединений бора, алюминия и кремния (US 3795524 A, 05.03.1974). Таким способом получают частицы субстрата толщиной от 1 до 25 мкм. К недостаткам данного способа относится невозможность получения достаточно тонких частиц субстрата.

15 Также известен способ получения плоских частиц стеклянного или керамического субстрата измельчением микросфер (US 4349456 A, 14.09.1982, US 3960583 A, 01.06.1976). Дешевым способом получения таких микросфер является вспенивание гидратированных гранул силиката натрия (US 5104632 A, 14.04.1992). Он позволяет получать окрашенные частицы субстрата толщиной от 0,1 до 100 мкм. К недостаткам этого способа следует
20 отнести слишком высокий угол кривизны получаемого субстрата.

Также известен способ получения плоских частиц диоксида кремния путем нанесения растворимого стекла на подвижную ленту, с последующей сушкой, отшелушиванием и обжигом (EP 0240952 A2, 14.10.1987, US 5294237 A, 15.03.1994). Этот процесс требует
25 громоздкого оборудования, специальных методов для смачивания гладкой ленты подложки и поддержания толщины пленкообразующего покрытия. Кроме того, процесс осаждения пленки на полимерную ленту, сушки и отшелушивания вызывает износ оборудования.

Также известен способ получения тонких стеклянных частиц с помощью центробежного распыления расплава стекла (US 8091385 B2, 10.01.2012). Этот способ
30 позволяет получать плоские стеклянные частицы толщиной от 700 до 900 нм. Получение субстрата на основе расплава стекла связано с большими затратами энергии.

Также известен способ получения окрашенного субстрата с помощью выдувания расплавленного стекла (US 2006/0048679 A1, 09.03.2006). Этот способ позволяет получать пленки субстрата толщиной 15 мкм. Этот способ, как и предыдущий, связан с большими
35 затратами энергии и не позволяет получать достаточно тонкий субстрат.

Патенты US 5203974 A, 20.04.1993, US 6521671 B1, 18.02.2003 описывают способ получения тонких окрашенных пленок осаждением из раствора поверхностно-активных веществ и дисперсии гидрофобных проводящих частиц размером около 10 мкм или
40 меньше с помощью электроосаждения из лиофобного коллоидного раствора. Этот метод не является достаточно дешевым для промышленного производства субстрата.

Патент US 3551244, 29.12.1970 также описывает получение тонких пленок с помощью отверждения гидрофобных полимерных пленок на поверхности воды. Этот метод
позволяет получать пленки толщиной от 50 нм до 5 мкм. Недостатком данного способа является то, что он не позволяет точно регулировать толщину получаемой пленки.

45 Известен также метод получения субстрата с помощью вакуумного напыления (EP 0370701 A, 30.05.1990). Этот метод является самым затратным. Кроме того, все описанные способы получения окрашенного субстрата не позволяют эффективно увеличивать контрастность многослойного цветопеременного пигмента. Обычный

перламутровый пигмент, отражающий какой-либо один цвет спектра, становится более контрастным в сочетании с красителем того же цвета. Цветопеременный пигмент, отражающий два или больше оттенка спектра, неизбежно теряет контрастность одного из цветов отражения при усилении другого обычными красителями или пигментами.

5 Известны патенты, где описывается применение многослойных перламутровых пигментов в сочетании с метамерными красителями (US 5059245, 22.10.1991). Так как известные перламутровые пигменты имеют два или более спектральных оттенка только под различными углами обзора, то их применение ограничивается обычными
10 цветопеременными красками. Для усиления метамерных свойств красителей перламутр должен отражать два или более оттенка под одним углом обзора.

Близким аналогом данного изобретения является патент Merck (US 7255736 B2, 14.08.2007), описывающий получение субстрата толщиной от 50 нм до 150 нм и пигмента на его основе. Тонкие пленки получают известным методом отверждения растворимого
15 стекла, нанесенного на подвижную ленту. Такие тонкие пленки позволяют устранить нежелательный оттенок, возникающий за счет френелевского отражения света на субстрате, имеющего различный оттенок в зависимости от толщины субстрата. Это особенно важно для многослойного пигмента белого цвета и пигментов с эффектом серебряного цвета.

Также известны способы получения субстрата на основе растворимого стекла и
20 интерференционного пигмента на его основе, содержащего полупрозрачный избирательно поглощающий металлический слой (US 2011/0126735 A1, 02.06.2011, US 8900660 B2, 02.12.2014). Такой окрашенный металлический слой в отличие от слоев, содержащих пигменты, не рассеивает свет и имеет более избирательное поглощение, чем слой окрашенного оксида металла. Описанные способы частично решают задачу
25 увеличения контрастности цветопеременного пигмента для некоторых участков спектра, но не являются универсальными. К недостаткам этих известных способов следует отнести высокую стоимость прекурсоров для осаждения металлов из раствора (обычно используются ацетилацетонаты металлов), а также ограниченный выбор таких покрытий (с точки зрения экономической целесообразности предпочтительны Ni, Cr и Zn).

30 Избирательное поглощение в нужном диапазоне не всегда возможно, и, как следствие, такое покрытие дает хорошие результаты с ограниченным набором оттенков. Кроме того, тонкие (нанометровые) окрашенные металлические пленки, также как и обычные красители, могут ослаблять цвет, комплементарный к цвету пропускания.

Ближайшим аналогом настоящего изобретения является способ, описанный в патенте
35 US 6508876 B1, 21.01.2003. Способ включает нанесение на подвижную ленту растворимого стекла с концентрацией 10-30% масс., содержащего частицы органического или неорганического пигмента в виде дисперсии или растворенные красители или хромофорные соединения металлов. Данным способом получают частицы субстрата, имеющие толщину от 50 до 2000 нм. Получение субстрата путем нанесения тонкой
40 силикатной пленки на подвижную ленту имеет ряд недостатков. Получение пленок толщиной меньше 1 мкм требует прецизионного оборудования и очень точного контроля на всех этапах производства. При этом поверхность полимерной ленты должна иметь очень высокую степень чистоты (низкую шероховатость). Гладкая поверхность подложки в свою очередь требует специальных средств для улучшения смачивания
45 поверхности и получения равномерного покрытия. А удаление субстрата с помощью ракеля, щетки или ультразвука может приводить к деградации поверхности подвижной ленты. Использование для удаления субстрата растворимого разделительного слоя сопряжено с дополнительными затратами. Промывка субстрата обычно осуществляется

протягиванием подвижной ленты через емкость с раствором кислоты, что тоже сказывается на износе оборудования.

Данный способ очень эффективен для уменьшения белизны, возникающей при френелевском рассеивании света на границе раздела сред между пигментами и связующим. Он способствует получению более насыщенного цвета пигментов, имеющих один цвет отражения. Но в случае цветопеременных пигментов, отраженные цвета, не соответствующие цвету субстрата, будут ослабляться.

Кроме того, окрашивание субстрата известными в этой области техники пигментами дает положительный результат только в случае перламутровых пигментов, имеющих один цвет отражения. Например, цвет красного интерференционного пигмента может быть усилен субстратом, окрашенным красными пигментами (как описано в US 2006/0156949 A1, 20.07.2016). Но в случае цветопеременных пигментов, отраженные цвета, не соответствующие цвету субстрата, будут ослабляться. Если цвета, отражаемые пигментом, являются коплементарными, это может привести к полному поглощению одного из отраженных цветов. Если второй цвет не является полностью противоположным первому, то это приводит к субстрактивному смешиванию и получению грязных оттенков. Таким образом, цвет многослойного цветопеременного пигмента будет иметь яркую окраску под одним углом обзора и блеклую ахроматическую окраску под другим углом обзора.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является преодоление недостатков предшествующего уровня техники и разработка способа получения частиц субстрата с толщиной менее 1 мкм, содержащих метамерный пигмент или метамерное сочетание пигментов, а также многослойного цветопеременного пигмента на их основе.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение многослойного метамерного пигмента, изменяющего цвет отражения в зависимости от условий освещения или при изменении угла обзора.

Поставленная задача решается тем, что:

Используют пленкообразующий раствор для получения субстрата многослойного пигмента, содержащий связующее вещество, растворитель, образующий коллоидный раствор со связующим веществом, метамерный пигмент или метамерное сочетание пигментов, при этом раствор или дополнительно содержит поверхностно-активное вещество, или само связующее вещество обладает поверхностно-активными свойствами.

В качестве метамерного пигмента или метамерного сочетания пигментов пленкообразующий раствор содержит частицы избирательно поглощающего ультрадисперсного пигмента или сочетания пигментов диаметром меньше 80 нм, имеющие, по меньшей мере, два максимума пропускания в видимом диапазоне. Пленкообразующий раствор может дополнительно содержать добавку, способствующую увеличению адгезии, и стабилизирующую добавку.

Способ получения субстрата включает следующие стадии: подачу на пенообразующее устройство пленкообразующего раствора с образованием вспененного материала; конвективную, радиационную или индуктивную сушку вспененного материала; измельчение высушенного вспененного материала с образованием частиц субстрата; промывку полученных частиц кислотой и водой; сушку и термическую обработку частиц. В качестве пенообразующего устройства может быть использована рамка, продуваемая потоком воздуха, или трубка Вентури.

Полученный субстрат на основе прозрачного пленкообразующего вещества представляет собой частицы, содержащие метамерный пигмент или метамерное

сочетание пигментов.

Способ получения многослойного пигмента включает нанесение на упомянутый субстрат, по меньшей мере, одного диэлектрического слоя с эффектом интерференции, который дает различную окраску под разными углами обзора или, по меньшей мере, 5 двух диэлектрических слоев с эффектом интерференции, которые отражают, по меньшей мере, два различных участка видимого диапазона под одним углом обзора.

Полученный многослойный пигмент включает прозрачный субстрат, содержащий метамерный пигмент или метамерное сочетание пигментов, покрытый, по меньшей мере, одним диэлектрическим слоем с эффектом интерференции, который дает различную 10 окраску под разными углами обзора или, по меньшей мере, двумя диэлектрическими слоями с эффектом интерференции, которые отражают, по меньшей мере, два различных участка видимого диапазона под одним углом обзора. Многослойный пигмент может дополнительно содержать металлический отражающий слой, нанесенный непосредственно на субстрат, и, по меньшей мере, два диэлектрических слоя с эффектом 15 интерференции, которые отражают, по меньшей мере, два различных участка видимого диапазона под одним углом обзора.

Техническим результатом данного изобретения является дешевый и эффективный способ получения окрашенного тонкого субстрата и яркого цветопеременного пигмента на его основе.

20 Авторами настоящего изобретения обнаружено, что, если в качестве растворителя пленкообразующего вещества используется растворитель, образующий коллоидный раствор, то пленки такого пленкообразующего, возникающие при испарении растворителя на границе раздела сред, образуют связнодисперсный слой и обладают 25 очень низкой паропроницаемостью для данного растворителя. Этим объясняется легкое вспенивание растворимого стекла и коллоидных растворов некоторых высокомолекулярных веществ. Тонкая пленка потерявшего растворимость пленкообразующего вещества удерживает пары растворителя. При этом механизм образования такой пены отличается от механизма образования пены поверхностно-активных веществ. Обычно, для получения устойчивой пены в жидкой фазе, кроме 30 растворителя, должен находиться, по крайней мере, один поверхностно-активный компонент - пенообразователь, адсорбирующийся на межфазной поверхности «раствор - воздух». Жидкости, не содержащие поверхностно-активного вещества, не образуют сколько-нибудь устойчивую пену, а вещества, которые в адсорбционном слое находятся в молекулярно-дисперсном состоянии, образуют пену, которая быстро распадается по 35 мере истечения междуплочной жидкости. Тем не менее многие коллоидные растворы, не содержащие поверхностно-активных веществ, образуют устойчивую пену не за счет адсорбции ПАВ на межфазной поверхности, а за счет образования нерастворимых пленок на межфазной поверхности. При этом образующаяся на поверхности пленка связнодисперсного слоя препятствует потере паров растворителя и легко вспенивается 40 при нагревании. Подобным образом ведут себя растворы высокомолекулярных соединений в растворителе, имеющем другую полярность (например, растворы полиизоцианатов или полиорганосилозанов в жидких фреонах) или лиофильные золи, стабилизированные электролитами (например, растворимое силикатное стекло). В таких свободнодисперсных системах растворитель не образует истинный раствор, и 45 потеря растворителя приводит к переходу в связнодисперсное состояние. Образующиеся при этом пленки, подобно высохшим пленкам лиофобных зольей, теряют растворимость. Толщина этих пленок обычно больше 1 мкм. Кроме того, точно регулировать толщину таких пленок достаточно сложная задача.

Твердые пленки тоньше 1 мкм можно получить, если сочетать оба механизма образования пены. С помощью добавления к такому коллоидному раствору поверхностно-активных веществ удается получить состав, образующий «мыльные» пузыри, затвердевающие при высыхании. Такие пузыри могут быть получены на основе растворов органических или неорганических соединений, таких как соединения алюминия, кремния, калия или натрия с боратами, алюминия с боратами, алюминатами, полифосфатами, метафосфатами, силикатами, кремнийорганическими соединениями или смешением этих веществ. С точки зрения стоимости предпочтительным предшественником является растворимое стекло.

Получение пены поверхностно-активных веществ не требует сложного оборудования. Субстрат на основе такой пены имеет идеально гладкую поверхность. При этом толщину пленки поверхностно-активного раствора легко регулировать, изменяя такие параметры, как плотность раствора, скорость подачи воздуха и т.п. Получение очень тонких пленок не требует дополнительных затрат. При содержании сухого остатка около 20% происходит пятикратная усадка силикатной пленки при высыхании. Таким образом, даже относительно толстая пленка около 1 мкм после высыхания будет иметь толщину около 200 нм.

Получаемый субстрат имеет те же оптические свойства, как и субстрат, полученный с помощью более затратного способа с использованием подвижной ленты. В отличие от слюды и других природных материалов такой субстрат не имеет примеси посторонних загрязняющих ионов. Он так же может служить барьером, препятствующим окислительным процессам в антикоррозионных покрытиях.

Использование для окраски субстрата пигмента, обладающего метамерными свойствами или метамерного сочетания пигментов, позволяет устранить френелевское отражение света, дающее прозрачным перламутровым пигментам ахроматический белый оттенок, и, одновременно, усилить два или более цвета, отражаемых многослойным пигментом. Использование многослойного метамерного диэлектрического покрытия позволяет усилить метамерные свойства обычных метамерных пигментов или добиться метамерного эффекта в том спектральном диапазоне, где обычные пигменты не эффективны.

Многослойные пигменты с эффектом интерференции обычно отражают участки спектра, соответствующие тому или иному основному цвету, такие как фиолетовый (390-455 нм), синий (455-492 нм), зеленый (492-577 нм), желтый (577-597 нм), оранжевый (597-622 нм), красный (622-770 нм). Органические пигменты или соединения d-металлов отражают в основном белый свет с максимумом поглощения в диапазоне, соответствующем комплементарному цвету. При этом органические красители, пигменты на основе красителей, посаженных на субстрат с низким показателем преломления («лаки»), соединения полимеров и красителей (полимерные красители) или пигменты с очень низким показателем преломления («лессировочные» пигменты) могут иметь очень низкое диффузное рассеивание белого света. Известны органические пигменты или соединения d-металлов, поглощающие не комплементарный цвет, а участки спектра рядом с комплементарным, которые называют метамерными. Такие пигменты дают ощущение цвета, аналогичное пигментам, имеющим один максимум поглощения при освещении белым светом, но при освещении другими источниками (такими как натриевая лампа низкого давления, галогенные лампы и т.п.) могут изменять окраску. Используя такие пигменты или сочетания пигментов для окрашивания субстрата многослойного пигмента, можно усилить контрастность цветового перехода при изменении угла обзора цветопеременного пигмента.

Метамерные свойства, не зависящие от угла обзора, может также иметь композиция диэлектрических слоев с эффектом интерференции. Например, сочетание оттенков фиолетового (380-430 нм) цвета интерференции с оранжевым (585-620 нм) дает ощущение красного цвета, желтого (577-585 нм) с красным (620-760 нм) дает ощущение оранжевого цвета, желто-зеленого (560-577 нм) с красным (620-760 нм) дает ощущение желтого цвета, сочетание желтого (577-585 нм) с голубым (470-495 нм) дает ощущение зеленого цвета, сочетание зеленого (530-560 нм) с фиолетовым (380-430 нм) дает ощущение голубого цвета, сочетание сине-зеленого (495-530 нм) с фиолетовым (380-430 нм) дает ощущение синего цвета, сочетание фиолетового (380-430 нм) с красным (620-770 нм) дает ощущение пурпурного (красно-фиолетового), а сочетание фиолетово-красного (760-770 нм) с синим (430-470 нм) дает ощущение фиолетового. Сочетание субстрата, окрашенного метамерными пигментами, и метамерного сочетания диэлектрических слоев позволяет получать метамерный эффект, не достижимый с помощью известных метамерных пигментов.

Для получения эффекта металлического блеска или для более темного, насыщенного цвета, отражаемого интерференционным слоем, композиция пигмента может включать не только прозрачные диэлектрические слои, но и полностью отражающий металлический слой (как описано в патенте US 6794037 B2, 21.09.2004) или полностью поглощающий слой (как описано в патенте US 8337609 B2, 02.06.2011).

Осуществление изобретения

Субстрат может состоять из диоксида кремния, силикатов, окиси бора, боратов, оксида алюминия, бората алюминия, оксида олова, оксида церия и других прозрачных материалов. Предпочтительно использование материала на основе растворимого стекла. Растворимое стекло должно легко растягиваться. Существенным фактором в получении тонких пленок растворимого стекла является его клейкость, которая проявляется в хорошем смачивании различных поверхностей, высокой силе сцепления и небольшом поверхностном натяжении. Высокомолекулярные растворы с высоким содержанием коллоидных частиц обладают большей клейкостью.

Существенное влияние оказывают так же различные добавки.

Так, добавка мочевины увеличивает клеящую способность растворимого стекла без существенного влияния на вязкость. Такое растворимое стекло по своим свойствам становится похоже на расплавленное стекло. Оно может вытягиваться в длинные тонкие нити или пленки.

Также для стабилизации пленок раствор может дополнительно содержать различные вещества, обладающие способностью образовывать гелеподобные структуры в адсорбционных слоях и межслоевых объемах жидкости, такие как полиэлектролиты. В качестве таких веществ могут быть использованы органические и неорганические полиэлектролиты, такие как пентаборат аммония, пентаборат натрия, гексаметафосфат натрия, альгинат, каррагинан, карбоксиметилцеллюлоза, гуммиарабик, пектин, ксантановая камедь, камедь гхатти и др.

В качестве стабилизаторов пены так же могут использоваться амиды и аминоксиды.

Добавление поверхностно-активных веществ позволяет получать еще более тонкие пленки. При этом истечение растворителя не приводит к разрушению пленок, как это происходит в случае пленок поверхностно-активных веществ. В качестве подходящего поверхностно-активного вещества могут быть использованы анионные ПАВ, такие как первичные алкилсульфаты натрия, алкилбензолсульфонаты натрия, алкилполиоксиэтиленсульфат натрия (сульфоэтоксилат); неионогенные ПАВ на основе полиэтиленоксида и др. Коммерчески доступное растворимое стекло остается

стабильным только при низком содержании ПАВ и при не слишком сильном разбавлении водой. Избыточное количество ПАВ приводит к увеличению выделения кремнезоля и росту мутности при разведении. Процесс выделения кремнезоля при разведении водой растворимого стекла на основе гидроксидов щелочных металлов приводит к существенному ухудшению пленкообразующих свойств, увеличению пористости и хрупкости получаемых пленок. Кроме того, растворимые стекла на основе гидроксидов щелочных металлов очень чувствительны к добавкам органических веществ, а растворимое стекло на основе четвертичных аммониевых оснований имеет очень высокую стоимость. Этот недостаток устраняется заменой такого растворимого стекла на растворимое стекло на основе поверхностно-активной щелочи, такой как метилсиликонат натрия, метилсиликонат калия и т.п.

Полученный раствор поверхностно-активного растворимого стекла может быть окрашен с помощью метамерных пигментов или метамерного сочетания пигментов. В качестве пигментов могут использоваться не рассеивающие свет наночастицы или ультрадисперсные пигменты диаметром меньше 80 нм, предпочтительно меньше 30 нм, но не больше, чем толщина окрашиваемого субстрата. Такие пигменты могут быть получены с помощью методов конденсации или измельчением коммерчески доступных пигментов в коллоидной мельнице. В качестве таких наночастиц могут также использоваться флуоресцентные пигменты, квантовые точки, пигменты для ИК-диапазона и УФ-диапазона. Содержание пигмента в субстрате может изменяться от 0,5 до 40%, предпочтительно от 5 до 15%.

Для получения стабильной дисперсии пигментов могут использоваться различные смачивающие добавки, такие как аммонийные и натриевые соли полиакриловых кислот, неионогенные диспергаторы или высокомолекулярные блоксополимеры с группами, имеющими сродство к пигменту (например, ANTITERRA 250 (производства BYK-Chemie GmbH), Hydropallat 884 (производства Henkel) и др.

В качестве метамерного сочетания пигментов могут быть использованы соединения d-металлов и лантаноидов с гетерополикислотами, ванадиевыми кислотами, кремниевой кислотой; бораты, фосфаты, вольфраматы и молибдаты, а также светостойкие органические пигменты, такие как фаналевые лаки, карминовый лак, хинакридоны, изоиндолиноны, дикето-пирроло-пирролы (DPP), диоксазиновые, фталоцианиновые, дисазопигменты, некоторые азопигменты и т.п. Особенно предпочтительными для получения метамерного избирательного поглощения являются соединения ванадия, железа, неодима, празеодима и церия. Подходящие пигменты описаны, например, в патенте US 6830822 B2, 14.12.2004.

В качестве пигментов, улучшающих отдельные свойства субстрата на основе растворимого стекла, такие как матовость или наоборот, уменьшение диффузного отражения, могут быть использованы, например, фосфат висмута, сульфат бария (BF 10, коммерчески доступный у Nordmann, Rassman GmbH & Co), сажа (EMPEROR 2000, EMPEROR 1800 производства Cabot Corporation, Predisol® CAB PLA 0624 Black 7 производства Sun Chemical) и др.

Состав так же может содержать ферромагнитные наночастицы, такие как железо, кобальт, никель, оксид железа (III), феррит бария, феррит стронция и др., что позволяет ориентировать пигмент вдоль линий магнитного поля для достижения 3d-эффекта.

Диспергирование пигментов в растворимом стекле осуществляется с помощью любого оборудования с большим усилием сдвига. Например, с помощью шаровой мельницы. Для получения пузырей одинакового размера, имеющих однородную толщину пленки, могут быть использованы специальные устройства (например, генератор

пузырьков, описанный в патенте US 6062935 A, 16.05.2000). Окрашенный раствор подается на рамку, через которую продувается поток воздуха. Образующийся вспененный материал в виде отдельных пузырей попадает в сушильную камеру с температурой около 30-60°C. При более высокой температуре пена может разрушаться из-за чрезмерного расширения пузыря, при более низкой – высыхание происходит не достаточно быстро. Кроме того, при низкой температуре сушки возможна небольшая осадка пены по мере высыхания. В других вариантах осуществления изобретения нагрев может осуществляться с помощью индукции или инфракрасного излучения. Для предотвращения падения пузырей до полного высыхания нижняя часть сушильной камеры заполняется углекислым газом. Таким образом, наполненные воздухом пузыри достигают конца сушильной камеры, не соприкасаясь с основанием и стенками камеры. Высушенные пузыри измельчаются. Частицы, полученные на основе растворимого стекла, промываются кислотой и деионизированной водой, а затем окончательно высушиваются при температуре 150-200°C и подвергаются тепловой обработке при 400-600°C. При промывке полученного субстрата для селективного удаления щелочных ионов целесообразно использовать слабые кислоты или кислые соли (фосфорная кислота, уксусная кислота, раствор хлорида железа, раствор хлорида олова и др.). Концентрация кислоты может быть от 1% до 20%. Остатки кислоты удаляются промывкой в деионизированной воде. Затем полученный субстрат окончательно высушивается при температуре 150-200°C и подвергается тепловой обработке при 400-600°C.

Диаметр частиц субстрата после измельчения и классификации предпочтительно составляет от 1 до 250 мкм, более предпочтительно от 5 до 100 мкм. Их толщина составляет от 50 до 700 нм, предпочтительно от 50 до 100 нм. Среднее соотношение сторон (длины и толщины) субстрата предпочтительно составляет от 10 до 200, более предпочтительно от 20 до 150. При меньшем соотношении сторон многослойные пигменты с трудом выравниваются параллельно друг к другу, что может привести к смешиванию цвета, отражаемого под острым углом и углом, близким к ортогональному и полностью нивелировать флип-флоп эффект.

Для получения пигментов с цветопеременным эффектом, зависящим от угла обзора, композиция пигмента, кроме слоя с высоким показателем преломления, обычно содержит оптически активный диэлектрический слой с низким показателем преломления.

В качестве такого материала наиболее предпочтительным является диоксид кремния. Слой диоксида кремния, предпочтительно, должен иметь оптическую толщину в диапазоне 180-730 нм, более предпочтительно 215-470 нм. Использование такого диэлектрического слоя обеспечивает переменную длину оптического пути для света различного спектрального диапазона в зависимости от угла падения света, что приводит к изменению цвета в зависимости от угла обзора.

Для диэлектрического слоя с низким показателем преломления подходят материалы, имеющие показатель преломления около 1,65 или менее, например диоксид кремния (SiO_2), оксид алюминия (Al_2O_3), фторид магния (MgF_2), алюминия фторид (AlF_3), церий фторид (CeF_3), лантан фторид (LaF_3), фторалюмината натрия (например, Na_3AlF_6 или $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), фторида неодима (NdF_3), самарий фторид (SmF_3), фторид бария (BaF_2), фторид кальция (CaF_2), фторид лития (LiF) или их комбинации.

Для получения сильного эффекта интерференции на слой с низким показателем преломления наносят, по меньшей мере, один диэлектрический слой с высоким показателем преломления.

Для диэлектрического слоя с высоким показателем преломления подходят материалы, имеющие показатель преломления ≥ 2 , предпочтительно $\geq 2,4$; они могут быть полупрозрачными (окрашенные в проходящем свете, но не рассеивающими свет) или прозрачными, такими как оксид металла, нитрид металла или сульфид металла.

Наиболее предпочтительными являются диоксид олова (SnO_2), диоксид титана (TiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), карбид кремния (SiC), сульфид цинка (ZnS), оксид цинка (ZnO), тантала оксид (Ta_2O_5), диоксид церия (CeO_2), оксид иттрия (Y_2O_3), оксид европия (Eu_2O_3), нитрид гафния (HfN), карбид гафния (HfC), оксид гафния (HfO_2), оксид лантана (La_2O_3), оксид магния (MgO), оксид неодима (Nd_2O_3), оксид празеодима (Pr_6O_{11}), оксид самария (Sm_2O_3), оксид индия, индий-олово-оксид (ITO), трехокись сурьмы (Sb_2O_3), оксид кремния (SiO), нитрид кремния (Si_3N_4), триоксид селена (Se_2O_3), триоксид вольфрама (WO_3), оксид хрома (Cr_2O_3) и их комбинации. Для уменьшения ахроматического отражения слой покрытия, создающего интерференцию, не должен быть слишком толстым (примерно от 5 до 150 нм).

Для получения пигментов с цветопеременным эффектом, зависящим от изменения условий освещения, композиция пигмента должна содержать, по меньшей мере, два диэлектрических слоя с эффектом интерференции, отражающих различные участки видимого диапазона под одним углом обзора. Смесевые оттенки цвета, получаемые при аддитивном смешивании света, отраженного диэлектрическими слоями близких цветовых оттенков, очень сильно зависят от условий освещения. При отсутствии в спектре источника света какого-либо из оттенков, участвующих в создании аддитивно смешанного цветового оттенка, цвет многослойного пигмента изменяется. При этом цвета, отраженные диэлектрическими слоями, должны быть достаточно близкими, чтобы при аддитивном смешивании давать ощущение другого цвета, промежуточного между ними. Композиция, включающая два или более диэлектрических слоя, имеющих дополнительные цвета отражения или даже имеющие не достаточно близкие цвета отражения, дают ахроматический белый оттенок.

Примеры

Пример 1. Получение коллоидного поверхностно-активного раствора.

Для получения коллоидного поверхностно-активного раствора готовится состав при следующем соотношении компонентов:

высокомодульное растворимое стекло (растворимое стекло с концентрацией 770 г/л и силикатным модулем $M=\text{Si}_2/\text{Me}_2\text{O}=3,68$ на основе метилсиликоната натрия): 10-60%, предпочтительно 40%;

полиэлектролит (пентаборат аммония, пентаборат натрия, гексаметафосфат натрия, гуммиарабик или камедь гхатти): 1-10%, предпочтительно 5%;

ПАВ (сульфоэтоксилат натрия и др.): 1-10%, предпочтительно 2,5%;

загуститель (агар-агар или желатин): 0,5%;

адгезионная добавка (мочевина): 0,35-2%, предпочтительно 1,5%;

дисперсия пигмента (50% р-р в H_2O): 2-6%;

деионизированная вода: остальное.

Пример 2. Получение бесцветного субстрата.

В 40 г высокомолекулярного растворимого стекла при температуре 60-90°C, предпочтительно 70°C растворяют 1,4 г мочевины. Затем, к раствору модифицированного жидкого стекла добавляют раствор 5 г гексаметафосфата натрия, 2,5 г сульфозетоксилата натрия, 0,5 г желатина в 20 мл деионизированной воды.

Полученный раствор подают на рамку, через которую продувается поток воздуха. Вспененный материал высушивают до твердого состояния при температуре 40°C в течение 10 минут, затем выдерживают 30 минут при температуре 60°C, промывают 20% раствором уксусной кислоты и деионизированной водой. Затем сушат в течение часа при 150°C и отжигают в течение 30 мин при 500°C. Полученный бесцветный субстрат измельчают и классифицируют по размеру частиц.

Пример 3. Получение окрашенного субстрата.

В 40 г высокомодульного растворимого стекла при температуре 60-90°C, предпочтительно 70°C, растворяют 1,4 г мочевины. Затем к раствору модифицированного жидкого стекла добавляют раствор 5 г гексаметафосфата натрия, 2,5 г сульфэтоксилата натрия, 0,5 г желатина, 30 г пигментной дисперсии (водная дисперсия 0,5 г стабилизированных наночастиц серебра призматической формы бордового цвета (с максимумом поглощения около 527 нм) и 0,5 г стабилизированных наночастиц серебра призматической формы желтого цвета (с максимумом поглощения около 500 нм) и 0,5 г стабилизированных наночастиц серебра призматической формы синего цвета (с максимумом поглощения около 711 нм)) в 20 мл деионизированной воды. Полученный раствор подают на рамку, через которую продувают поток воздуха. Вспененный материал высушивают до твердого состояния при температуре 40°C в течение 10 минут, затем выдерживают 30 минут при температуре 60°C, промывают 20% раствором уксусной кислоты и деионизированной водой. Затем сушат в течение часа при 150°C и отжигают в течение 30 мин при 500°C. Субстрат измельчают и классифицируют по размеру частиц. Полученный субстрат пропускает свет желтых, синих и фиолетовых оттенков.

Пример 4. Получение окрашенного субстрата.

В 40 г высокомодульного растворимого стекла при температуре 60-90°C, предпочтительно 70°C, растворяют 1,4 г мочевины. Затем к раствору модифицированного жидкого стекла добавляют раствор 5 г гексаметафосфата натрия, 2,5 г сульфэтоксилата натрия, 0,5 г желатина, 30 г пигментной дисперсии (водная дисперсия 1 г стабилизированных наночастиц силиката неодима и 0,5 г стабилизированных наночастиц серебра призматической формы фиолетового цвета (с максимумом поглощения около 572 нм)) в 20 мл деионизированной воды. Полученный раствор подают на рамку, через которую продувают поток воздуха. Вспененный материал высушивают до твердого состояния при температуре 40°C в течение 10 минут, затем выдерживают 30 минут при температуре 60°C, промывают 20% раствором уксусной кислоты и деионизированной водой. Затем сушат в течение часа при 150°C и отжигают в течение 30 мин при 500°C. Субстрат измельчают и классифицируют по размеру частиц. Полученный субстрат пропускает свет фиолетовых, зеленых и красных оттенков.

Пример 5. Получение многослойного пигмента с контрастным цветовым переходом при изменении угла обзора.

50 г субстрата с размером частиц от 20 до 50 мкм, полученного по примеру 3, диспергируют в 750 мл деионизированной воды и нагревают до 75°C. К этой дисперсии через капельную воронку приливают 40% водный раствора $TiCl_4$ до осаждения пленки диоксида титана толщиной 250 нм фиолетового цвета. При этом рН поддерживают на уровне 2,2 добавлением 30% раствора NaOH. Полученный пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой. Затем наносят слой с низким показателем преломления. Пигмент, покрытый диоксидом титана, диспергируют в 150 мл 25% водного раствора этанола и 15 мл 25% раствора аммиака. К этой дисперсии приливают

со скоростью 160 мл/ч раствор 250 мл тетраэтоксисилана в 125 мл этанола до осаждения пленки диоксида кремния толщиной 350 нм зеленого цвета. Пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой. Пигмент, покрытый слоем диоксида кремния, диспергируют в 750 мл деионизированной воды и нагревают до 75°C. К этой дисперсии приливают 40% водный раствор $TiCl_4$ со скоростью 2 мл/мин до осаждения пленки диоксида титана толщиной 320 нм зеленого цвета. При этом рН поддерживают на уровне 2,2 добавлением 30% раствора NaOH. Полученный пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой. Промытый до нейтрального рН пигмент сушится в течение 30 мин при 150°C и затем в течение 30 мин отжигают при 800°C. Полученный пигмент имеет яркий зеленый цвет интерференции под прямым углом обзора и фиолетовый под острым углом обзора.

Пример 6. Получение многослойного пигмента с контрастным цветовым переходом при изменении условий освещения.

Первый слой с синим цветом интерференции:

50 г субстрата с размером частиц от 5 до 20 мкм, полученного по примеру 2, диспергируют в 750 мл деионизированной воды и нагревают до 75°C. К этой дисперсии приливают 40% водный раствор $TiCl_4$ со скоростью 2 мл/мин до осаждения слоя диоксида титана толщиной 300 нм синего цвета. При этом рН поддерживают на уровне 2,2 добавлением 30% раствора NaOH. Пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой. Полученный пигмент имеет синий цвет интерференции.

Второй слой:

На первый слой наносят тонкий промежуточный слой диоксида кремния. Пигмент, покрытый первым слоем диоксида титана, диспергируют на мешалке в 750 мл изопропанола и приливают 240 мл деионизированной воды. Затем рН доводят до 10 добавлением гидроксида аммония. Нагревают до 75°C и приливают через капельную воронку 50 г тетраэтоксисилана. Затем выдерживают на мешалке в течение 2-х часов, фильтруют, промывают изопропанолом и сушат при 150°C в течение 30 мин.

Третий слой с желтым цветом интерференции:

50 г пигмента, покрытого слоем диоксида титана с синим цветом интерференции и промежуточным слоем диоксида кремния, диспергируют в 750 мл деионизированной воды и нагревают до 75°C. К этой дисперсии приливают 40% водный раствор $TiCl_4$ со скоростью 2 мл/мин до осаждения слоя диоксида титана толщиной 100 нм желтого цвета. При этом рН поддерживают на уровне 2,2 добавлением 30% раствора NaOH. Пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой. Затем сушат при 150°C и отжигают при 800°C в течение 30 минут. Полученный пигмент имеет метамерный зеленый цвет интерференции, состоящий из спектрального синего и спектрального желтого цвета.

Пример 7. Получение пигмента с металлическим отражающим слоем.

Первый слой:

50 г граммов субстрата с диаметром частиц от 5 до 50 мкм, диспергируют на магнитной мешалке в 200 мл 2%-ного раствора декстрозы. Затем к дисперсии добавляют раствор, полученный смешиванием 4 г нитрата серебра в 200 мл дистиллированной воды, и 29% раствора гидроксида аммония, приливаемого через капельную воронку до получения коричневого осадка, который растворяют при избыточной концентрации гидроксида аммония. Дисперсию выдерживают на мешалке в течение 20 минут, фильтруют и промывают деионизированной водой.

Второй слой:

На первый слой наносят промежуточный слой диоксида кремния. Пигмент, покрытый металлическим слоем, диспергируют в 150 мл 25% водного раствора этанола и 15 мл 25% раствора аммиака. К этой дисперсии приливают со скоростью 160 мл/ч раствор 250 мл тетраэтоксисилана в 125 мл этанола. Пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой.

Третий слой:

Субстрат, содержащий металлический отражающий слой, диспергируют в 750 мл раствора деионизированной воды и аммиака с рН около 11 на магнитной мешалке. К полученной дисперсии со скоростью 1 мл/мин приливают раствор пероксотитановой кислоты, полученный растворением диоксида титана (анатаза) или ортотитановой кислоты в перекиси водорода. После осаждения слоя диоксида титана толщиной 240 нм, красного цвета, полученный пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой.

Четвертый слой:

На третий слой опять наносят промежуточный слой диоксида кремния. Пигмент диспергируют в 150 мл 25% водного раствора этанола и 15 мл 25% раствора аммиака. К этой дисперсии приливают со скоростью 160 мл/ч раствор 250 мл тетраэтоксисилана в 125 мл этанола. Пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой.

Пятый слой:

Пигмент диспергируют в 750 мл раствора деионизированной воды и аммиака с рН около 11 на магнитной мешалке. К полученной дисперсии со скоростью 1 мл/мин приливают 10% раствор пероксотитановой кислоты, полученный растворением диоксида титана (анатаза) или ортотитановой кислоты в перекиси водорода. После осаждения слоя диоксида титана толщиной 320 нм зеленого цвета пигмент фильтруют и промывают деионизированной водой. Затем сушат при 120°C в течение 2 ч и отжигают при 800°C. Полученный пигмент имеет метамерный светло-синий цвет отражения, не содержащий спектрального синего цвета и сильный металлический блеск.

(57) Формула изобретения

1. Пленкообразующий раствор для получения субстрата многослойного пигмента, содержащий связующее вещество, растворитель, образующий коллоидный раствор со связующим веществом, метамерный пигмент или метамерное сочетание пигментов, представляющих собой частицы избирательно поглощающего ультрадисперсного пигмента или сочетания пигментов диаметром меньше 80 нм, имеющих, по меньшей мере, два максимума пропускания в видимом диапазоне, при этом раствор дополнительно содержит поверхностно-активное вещество.

2. Пленкообразующий раствор для получения субстрата многослойного пигмента по п. 1, который дополнительно содержит добавку, способствующую увеличению адгезии, и стабилизирующую добавку.

3. Способ получения субстрата многослойного пигмента, включающий следующие стадии:

подачу на пенообразующее устройство пленкообразующего раствора по любому из пп. 1, 2 с образованием вспененного материала;

конвективную, радиационную или индуктивную сушку вспененного материала;

измельчение высушенного вспененного материала с образованием частиц субстрата;

промывку полученных частиц слабой кислотой или раствором кислых солей, причем концентрация кислоты составляет от 1 до 20%, и водой;

сушку и термическую обработку частиц.

4. Способ получения субстрата по п. 3, в котором в качестве пенообразующего устройства используют рамку, продуваемую потоком воздуха.

5. Способ получения субстрата по п. 3, в котором в качестве пенообразующего устройства используют трубку Вентури.

5 6. Субстрат многослойного пигмента на основе прозрачного пленкообразующего вещества в виде частиц, содержащих метамерный пигмент или метамерное сочетание пигментов, представляющих собой частицы избирательно поглощающего ультрадисперсного пигмента или сочетания пигментов диаметром меньше 80 нм, имеющих, по меньшей мере, два максимума пропускания в видимом диапазоне, причем
10 среднее соотношение длины и толщины субстрата составляет от 10 до 200.

7. Способ получения многослойного пигмента, включающий нанесение на субстрат по п. 6 по меньшей мере одного диэлектрического слоя с эффектом интерференции, который дает различную окраску под разными углами обзора или по меньшей мере
15 двух диэлектрических слоев с эффектом интерференции, которые отражают по меньшей мере два различных участка видимого диапазона под одним углом обзора.

8. Многослойный пигмент, включающий прозрачный субстрат, содержащий метамерный пигмент или метамерное сочетание пигментов, представляющих собой частицы избирательно поглощающего ультрадисперсного пигмента или сочетания
20 пигментов диаметром меньше 80 нм, имеющих, по меньшей мере, два максимума пропускания в видимом диапазоне, покрытый по меньшей мере одним диэлектрическим слоем с эффектом интерференции, который дает различную окраску под разными углами обзора или по меньшей мере двумя диэлектрическими слоями с эффектом интерференции, которые отражают, по меньшей мере, два различных участка видимого
диапазона под одним углом обзора.

25 9. Многослойный пигмент по п. 8, который дополнительно содержит металлический отражающий слой, нанесенный непосредственно на субстрат, и, по меньшей мере, два диэлектрических слоя с эффектом интерференции, которые отражают, по меньшей мере, два различных участка видимого диапазона под одним углом обзора.

30

35

40

45