



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014137895, 18.09.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.09.2014Дата регистрации:
25.05.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.09.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2016 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 25.05.2017 Бюл. № 15

Адрес для переписки:

634009, г. Томск, пер. Дербышевский, 5, кв. 2,
Михайлову М.М.

(72) Автор(ы):

Михайлов Михаил Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Михайлов Михаил Михайлович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2010/0047620 A1, 25.02.2010. RU
2160295 C2, 10.12.2000. RU 2395547 C2,
27.07.2010. RU 2442809 C2, 20.02.2012. RU
2160295 C2, 10.12.2000.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОСТОЙКИХ ЭМАЛЕЙ И КРАСОК

(57) Реферат:

Изобретение относится к белым эмалям и краскам, в том числе к терморегулирующим покрытиям. Описан способ получения светостойких эмалей и красок, включающий смешивание одного из пигментов, пленкообразующего, наполнителя, растворителя, диспергирование в шаровых мельницах или магнитных мешалках до получения однородной пастообразной массы, добавление одного ингредиента, представляющего наночастицу в количестве не более 30 мас.%, в котором

ингредиенты смешивают в заданных пропорциях, диспергирование проводят при заданном количестве времени при $T < 90^{\circ}\text{C}$, при этом пигменты выбраны из группы, состоящей из ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SrO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , BaTiO_3 , а наночастицы выбраны из группы, состоящей из ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SrO , Al_2O_3 , Y_2O_3 . Технический результат: получение модифицированных эмалей или красок высокой светостойкости. 1 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014137895, 18.09.2014**(24) Effective date for property rights:
18.09.2014Registration date:
25.05.2017

Priority:

(22) Date of filing: **18.09.2014**(43) Application published: **10.04.2016** Bull. № 10(45) Date of publication: **25.05.2017** Bull. № 15

Mail address:

**634009, g. Tomsk, per. Derbyshevskij, 5, kv. 2,
Mikhajlovu M.M.**

(72) Inventor(s):

Mikhajlov Mikhail Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Mikhajlov Mikhail Mikhajlovich (RU)(54) **METHOD OF PRODUCING LIGHT-FAST ENAMELS AND PAINTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to white enamel and paints, including temperature-control coatings. Described is a method of producing light-fast enamel and paints, involving mixing one of pigments, film-forming agent, filler, solvent, dispersion in ball mills or magnetic mixers to obtain a homogeneous paste-like mass, addition of one ingredient which a nanoparticle in an amount of not more than 30 wt%, in which ingredients are mixed in predetermined proportions,

dispersion is carried out at a given time at $T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, wherein pigments are selected from a group consisting of ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SrO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , BaTiO_3 , and nanoparticles are selected from a group consisting of ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SrO , Al_2O_3 , Y_2O_3 .

EFFECT: obtaining modified enamels or paints with high light resistance.

1 cl, 1 tbl, 6 ex

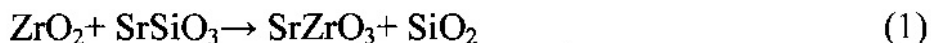
Увеличение светостойкости эмалей и красок является насущной проблемой лакокрасочной и химической промышленности и строительной индустрии. Ее решение позволит продлить сроки эксплуатации изделий, на которые нанесены такие краски и эмали, а также улучшить их качество и потребительские свойства.

5 Существуют различные способы увеличения светостойкости эмалей и красок, основанные на различных физических явлениях и процессах. К таким способам относится модифицирование пигментов различными добавками, которые или поглощают часть падающей световой энергии, или образуют мономолекулярные слои вокруг зерен пигментов, предотвращающие разделение первичных продуктов фотолиза, или
10 выступают в роли центров релаксации первичных дефектов.

Способ №1. Известен способ повышения стойкости к облучению пигментного диоксида циркония и красок, изготовленных на его основе, путем модифицирования силикатом стронция при следующем соотношении компонентов, масс. %: силикат стронция 0,1÷10, диоксид циркония 90,0-99,9 [Пигмент на основе двуокиси циркония.
15 Авторское свидетельство СССР №1068449 от 22.09.1983, SU 1068449 по заявке №3418755, 07.01.1983]. При содержании силиката стронция менее 0,1% эффект увеличения стойкости недостаточен с практической точки зрения, а при содержании SrSiO_3 более 10% снижается эффект увеличения стойкости, а также может иметь место коагуляция лака - связующего при приготовлении терморегулирующих покрытий. Недостатком данного
20 способа является невысокая эффективность в отношении увеличения стойкости к действию излучений.

Способ №2. Известен способ повышения стойкости к действию излучений пигмента диоксида циркония и красок, изготовленных на его основе, заключающийся в модифицировании микродобавкой стронция [Способ получения стабилизированной
25 двуокиси циркония. А.С. СССР №5222138// Б.Н. 1976, №3, с. 66]. Роль микродобавки сводится к захвату и аннигиляции первичных продуктов разложения пигмента при действии излучений. Однако она недостаточно эффективна.

Способ №3. Известен способ повышения светостойкости пигмента ZrO_2 и красок, изготовленных на его основе, заключающийся в выборе более эффективной по
30 сравнению с вышеприведенным примером микродобавкой SrSiO_3 , которая при высокотемпературном прогреве взаимодействует с диоксидом циркония с образованием цирконата стронция по реакции



35 Такая реакция обеспечивает лучший контакт между поверхностью зерен и гранул ZrO_2 и диоксидом кремния. Но диоксид кремния в этом случае не играет роли защитного слоя [Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1988, т. 24, №6, с. 960-963]. Недостатком данного способа является то, что цирконат стронция в этом случае является дефектом по отношению к основному пигменту и при облучении могут образовываться
40 катионы стронция, являющиеся дефектами и центрами поглощения в решетке ZrO_2 .

Способ №4. Известен способ повышения светостойкости пигмента ZrO_2 и красок, изготовленных на его основе, заключающийся в выборе модификатора на основании измерений диэлектрической проницаемости соединений, в качестве которых могут
45 выступать порошки Al_2O_3 , SrO , MgO , SiO_2 , SrNO_3 [Способ выбора модификатора для пигментов светоотражающих покрытий. Патент РФ №2160295 от 10.11.2000 по заявке №98114045 от 10.07.1998. RU 2160295]. Этот способ расширяет возможности способа №3, так как позволяет обоснованно выбрать тип модификатора, но основной недостаток

при этом не устраняется.

Способ №5. Известен способ повышения стойкости к действию излучений пигментного диоксида циркония путем модифицирования диоксидом кремния со средним размером гранул 5-110 мкм при следующем соотношении компонентов, масс. %: диоксид кремния 1÷7, диоксид циркония 93-99 [Пигмент для светоотражающих покрытий. Патент РФ №2144932 от 27.01.2000, R2144932 по заявке №98110024 от 27.05.2008]. Эффект повышения стойкости к действию излучений обусловлен тем, что на поверхности зерен и гранул ZrO_2 образуется защитная аморфная пленка SiO_2+nH_2O за счет разложения тетрахлорида кремния

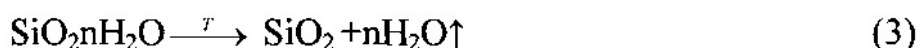


Недостатком данного способа является сложность его осуществления и получения пленок с высокой сплошностью.

Способ №6. Такой же эффект достигается путем нанесения на поверхность зерен и гранул ZrO_2 методом мономолекулярного наслаивания монослоя SiO_2 в реакции разложения $SiCl_4$ [Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1990, т. 26, №9, с. 1889-1892].

Недостатком данного способа являются технологические сложности его осуществления, поскольку получение частиц SiO_2 осуществляется в две стадии:

разложение тетрахлорида кремния по реакции (2); дегидратация полученного диоксида кремния путем прогрева при температуре $670^\circ C$ по реакции:



Кроме того, при наращивании нескольких слоев нарушается сплошность пленки во время дегидратации по реакции (3), что понижает радиационную стойкость пигмента.

Способ №7. Известен способ повышения светостойкости частиц диоксида титана путем нанесения на них частиц диоксида циркония гидролизом на поверхности полиэстерной пленки [Titanium dioxide pigment for polyester film filling and film blended therewith (11-Aug-1998), Publication Number: JP 10-212423 A, Publish Date: 11-Aug-1998, Application Number: JP 09-29750, Japanese Application Publication Inventors: YAMAMOTO KENJI. Applicants: TEIKA CORP. International: C09C 1/36; C08J 5/18; C08K 3/20; C08K 9/02; C08L 67/03. Priority: JP (1997)-29750 A 28-Jan-1997]. В этом способе для получения модифицированного пигмента используется полимерная пленка в качестве центров адсорбции, позволяющая без нагрева осуществлять осаждение частиц диоксида циркония на поверхности диоксида титана. Принцип повышения светостойкости заключается в том, что частицы диоксида циркония поглощают часть квантов света и тем самым защищают частицы диоксида титана, т.е. они частично экранируют их от излучения.

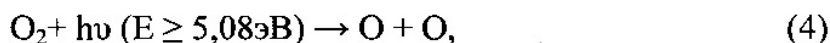
Способ №8. Известен способ повышения светостойкости пигментов диоксида титана и красок, изготовленных на его основе, заключающийся в его прогреве в кислороде. [Михайлов М.М. О возможности повышения фото- и радиационной стойкости порошков TiO_2 (рутил) прогревом в кислороде // РАН. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, №35, с. 102-106]. Для его осуществления образцы пигмента TiO_2 квалификации Р 02 помещали в вакуумную установку, которую

откачивали до не более 10^{-4} Па, напускали кислород до давления $0,2 \div 760$ мм рт. ст. и прогревали при температуре $110 \div 150^\circ C$ в течение $17 \div 120$ мин. Стойкость к облучению определяли по изменению спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения до и после облучения. Недостатком

данного способа является большие трудовые и энергетические затраты, связанные с необходимостью получения высокого вакуума, напуска кислорода и прогрева порошков в его атмосфере. При этом эффективность способа не очень высокая.

Способ №9. Другим подобным способом повышения светостойкости пигмента TiO_2 и красок, изготовленных на его основе, является его обработка ультрафиолетом в кислороде [Михайлов М.М. О возможности повышения фото- и радиационной стойкости порошков TiO_2 . Обработка ультрафиолетом в кислороде //РАН. Поверхность.

Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, №8, с. 82-88]. Эффект уменьшения концентрации анионных вакансий и повышения светостойкости в обработанных порошках может проявляться за счет диссоциации кислорода по реакции



сорбции атомарного кислорода на поверхности пигмента, его диффузии в поверхностные слои зерен и взаимодействию с анионными вакансиями. Этот кислород служит поставщиком кислорода взамен уходящего при облучении, он будет замещать вновь образованные вакансии при облучении пигмента.

Данный способ является эффективным, но обладает существенным недостатком, связанным с необходимостью размещения порошков в вакуумной камере, в которой после получения вакуума следует создать атмосферу кислорода напуском через специальное устройство - натекаль и в ней облучать порошки ультрафиолетом. Материальные и энергетические затраты для реализации данного способа заключаются в необходимости приобретения и эксплуатации высоковакуумной системы и источника ультрафиолетового излучения.

Способ №10. Указанные в способе №9 недостатки частично устраняются в способе повышения светостойкости порошков TiO_2 и красок, изготовленных на его основе, основанном на обработке ультрафиолетом на воздухе [Михайлов М.М. О возможности повышения радиационной стойкости порошков TiO_2 при обработке УФ-облучением на воздухе // РАН. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007, №10, с. 68-72]. Экспериментальное оборудование в этом способе значительно упрощается, так как не требуется вакуумной камеры, необходим только источник ультрафиолетового излучения для насыщения порошков диоксида титана кислородом. Но и эффективность обработки существенно снижается по сравнению со способом №8.

Помимо указанных способов повышения фото- и радиационной стойкости путем насыщения решетки пигментов кислородом к настоящему времени разработаны способы, основанные на создании на поверхности зерен и гранул слоев других соединений, выполняющих роль центров релаксации первичных продуктов фотолиза и радиолиза и поглощающих часть энергии излучений, падающих на диоксид титана - роль защитных слоев.

Способ №11. Следующим способом повышения светостойкости пигментов, эмалей и красок, изготовленных на их основе, является создание слоев оксидов циркония и алюминия на поверхности пигмента диоксида титана [Реферат №2135536]. Частицы TiO_2 диспергируют в воде, добавляют диспергатор (гексаметафосфат натрия), полученную суспензию нагревают до $46,11 \div 50^\circ\text{C}$. Добавляют раствор H_2SO_4 для поддержания pH от 7 до 9. Вводят раствор сульфата циркония. Осаждают 0,1-2,5% гидроксида циркония от массы TiO_2 в пересчете на ZrO_2 . Добавляют водный раствор NaOH для поддержания pH от 7 до 9. Вводят водный раствор алюмината натрия.

Осаждают 3,5÷4% гидроксида алюминия от массы TiO_2 в пересчете на Al_2O_3 .

Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат при 110°C.

Измельчают. Пигментный композит имеет улучшенные оптические свойства, такие как рассеяние, блеск, яркость и цвет, а также стойкость. Недостатком способа является сложность осуществления, заключающаяся его в многостадийности и необходимости использования различных реактивов.

Способ №12. Следующим способом повышения светостойкости пигментов диоксида титана и красок, изготовленных на его основе, является создание на поверхности пигмента слоев, состоящих из диоксида церия в количестве 0,01-1 мас. % и аморфного диоксида кремния в количестве 1÷8 мас. % от количества диоксида титана. [Реферат №2099372]. Пигмент может быть дополнительно покрыт гидроксидом алюминия в количестве 2-4 мас. % от количества диоксида титана. Далее добавляют водорастворимый силикат в количестве 1÷6 мас. % и минеральную кислоту для осаждения, по крайней мере, при pH 8 плотного аморфного диоксида кремния, при этом шлам непрерывно перемешивают и поддерживают температуру 60÷100°C на протяжении всего процесса осаждения. Дополнительно к шламу добавляют водный раствор алюмината натрия и серную кислоту для осаждения гидроксида алюминия. Пигмент по изобретению обладает улучшенной прочностью, улучшенной устойчивостью к фотохимическому разложению. Недостатком способа является сложность осуществления, заключающаяся его в многостадийности и необходимости использования различных реактивов.

Общим недостатком способов №10 ÷ №12 является многоступенчатость химических реакций и большое число реагентов, необходимых для их осуществления, а также отсутствие данных по качеству наносимых слоев на поверхность зерен порошков диоксида титана, что не позволяет определить целесообразность нанесения последующих слоев, после нанесения предыдущих. Например, в способе №5 после нанесения слоя CeO_2 фото- и радиационная стойкость полученной композиции не определялась и не была доказана необходимость нанесения еще слоя SiO_2 , а в способе №6 после нанесения слоя ZrO_2 фото- и радиационная стойкость полученной композиции не определялась и не была доказана необходимость нанесения еще слоя Al_2O_3 .

Известны также другие способы повышения светостойкости пигментов и красок, изготовленных на их основе, заключающиеся в использовании для этих целей наночастиц.

Способ №13. В данном способе повышения светостойкости краски, выполняющей роль отражающего покрытия, в качестве пигмента используют смесь оксидов металла ZrO_2 (30-55 мас. %) и MgO (25-35 мас. %) с размером частиц 80÷120 нм, в качестве связующего - жидкое стекло (20-25 мас. %) [REFLECTIVE COATING COMPOSITION. Application: 2008150546/15, 19.12.2008. Effective date for property rights: 19.12.2008. Inventor(s): Zhabrev V.A., Kuznetsova L.A., Efimenko L.P. et.al. Proprietor(s): Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut khimiisilikatov imeni I.V. Grebenshchikova (IKhS RAN)]. Недостатком данной композиции является то, что пигмент полностью на 100% состоит из наночастиц, стоимость которых во много раз превышает стоимость этих же соединений с частицами микронных размеров. Нанопорошки используются не эффективно с точки зрения повышения светостойкости, поскольку для этих целей достаточно несколько процентов наночастиц от массы пигмента, который они обволакивают, создавая слои, выступающие в качестве центров релаксации первичных дефектов, образованных квантами света.

Способ №14. В данном способе устранен недостаток способа №13 тем, что в качестве пигмента используют не на 100% нанопорошки, а смесь, содержащую 5-7 мас. % нанопорошка ZrO_2 и 93-95 мас. % микропорошка ZrO_2 , которую перемешивают в магнитной мешалке с добавлением дистиллированной воды, полученный раствор
 5 выпаривают в сушильном шкафу при $150^\circ C$ в течение 6 часов, перетирают в агатовой ступке и прогревают при температуре $800^\circ C$ в течение 2 ч [Пигмент на основе смесей микро- и нанопорошков диоксида циркония. Михайлов М.М. Положительное решение от 19.06.2014 по заявке на изобретение №2013101193/05(001497) от 10.01.2013].

Способ №15. Сущность данного изобретения заключается в том, что в качестве
 10 пигмента для светоотражающих покрытий используют смесь, содержащую от 0,5 до 5,0 мас. % нанопорошка ZrO_2 и от 95,0 до 99,5 мас. % микропорошка TiO_2 , которую перемешивают с добавлением дистиллированной воды, полученный раствор выпаривают в сушильном шкафу при $150^\circ C$ в течение 6 часов, перетирают в агатовой ступке и
 15 прогревают при температуре $800^\circ C$ в течение 2 ч [Пигмент на основе модифицированного порошка диоксида титана. Михайлов М.М. Решение на выдачу патента на изобретение от 20.05.2014 по заявке №2012143246/04(069397) от 09.10.2012]. Данный способ выбран в качестве прототипа.

Указанные в перечисленных выше способах недостатки в предлагаемом изобретении отсутствуют из-за устранения многостадийности химических реакций, применения
 20 различных реактивов, прогрева при высокой температуре, использования сложного и дорогостоящего оборудования, трудоемкости и больших времен проведения операций. Ниже приведены примеры осуществления предлагаемого способа с использованием наночастиц. Для определения размера наночастиц, добавляемых в смеси ингредиентов эмалей и красок, позволяющих получать положительный эффект в увеличении их
 25 светостойкости, были проведены исследования по зависимости от размеров наночастиц в диапазоне 10-120 нм коэффициента $K = \Delta a_{SH} / \Delta a_{SM}$, где Δa_{SH} и Δa_{SM} - изменение интегрального коэффициента поглощения эмалей с модифицированными наночастицами пигментом и немодифицированным пигментом соответственно. Экспериментально
 30 установлено, что в диапазоне размеров наночастиц 10-100 нм коэффициент K больше единицы. С увеличением размера наночастиц до 110 и 120 нм коэффициент K меньше единицы. Поэтому при модифицировании размеры наночастиц должны быть не более 100 нм.

Пример 1. Смеси одного из пигментов ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SrO , Al_2O_3 , Y_2O_3 ,
 35 $MgAl_2O_4$, Zn_2TiO_4 , $BaTiO_3$ с пленкообразующим, наполнителем и растворителем в соотношении по отношению к общему объему всех составляющих смесей: до 20% пигмента, до 20% наполнителя и до 60% пленкообразующего вместе с растворителем (соотношение объемов пленкообразующего и растворителя 60:40), диспергируют в шаровых мельницах или магнитных мешалках в течение $t \leq 24$ ч при температуре $T < 90^\circ C$
 40 до получения однородной пастообразной массы. Полученную пасту наносят на металлическую подложку, высушивают при комнатной температуре, измеряют спектр диффузного отражения в области 300-2100 нм, облучают светом ксеноновой дуговой лампы в течение 30 ч с интенсивностью, равной интенсивности излучения Солнца в этом диапазоне, измеряют спектр диффузного отражения после облучения,
 45 рассчитывают изменение интегрального коэффициента поглощения Δa_s после облучения.

Пример 2. К смеси одного из пигментов ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SrO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , $MgAl_2O_4$, Zn_2TiO_4 , $BaTiO_3$ с пленкообразующим, наполнителем и растворителем в таком

же соотношении ингредиентов, как в примере 1, добавляют наночастицы ($R \leq 100$ nm) одного из оксидных соединений ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃ в количестве не более 30 мас. % от массы пигмента, смесь диспергируют в шаровых мельницах или магнитных мешалках в течение $t \leq 24$ ч при температуре $T < 90^\circ\text{C}$ до получения однородной пастообразной массы. Полученную пасту наносят на металлическую подложку, высушивают при комнатной температуре, измеряют спектр диффузного отражения в области 300-2100 нм, облучают светом ксеноновой дуговой лампы в течение 10 ч, с интенсивностью, равной интенсивности излучения Солнца в этом диапазоне, измеряют спектр диффузного отражения после облучения, рассчитывают изменение интегрального коэффициента поглощения Δa_s после облучения.

Пример 3. К смеси одного из пигментов ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃, MgAl₂O₄, Zn₂TiO₄, BaTiO₃ с пленкообразующим, наполнителем и растворителем в таком же соотношении ингредиентов, как в примере 1, добавляют наночастицы ($R \leq 100$ nm) одного из оксидных соединений ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃ в количестве не более 30 мас. % от массы пигмента, смесь диспергируют в шаровых мельницах или магнитных мешалках в течение $t \leq 24$ ч при температуре $T < 90^\circ\text{C}$ до получения однородной пастообразной массы. Полученную пасту наносят на металлическую подложку, при комнатной температуре, измеряют спектр диффузного отражения в области 300-2100 нм, облучают светом ксеноновой дуговой лампы в течение 20 ч, с интенсивностью, равной интенсивности излучения солнца в этом диапазоне, измеряют спектр диффузного отражения после облучения, рассчитывают изменение интегрального коэффициента поглощения Δa_s после облучения.

Пример 4. К смеси одного из пигментов ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃, MgAl₂O₄, Zn₂TiO₄, BaTiO₃ с пленкообразующим, наполнителем и растворителем в таком же соотношении ингредиентов, как в примере 1, добавляют наночастицы ($R \leq 100$ nm) одного из оксидных соединений ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃ в количестве не более 30 мас. % от массы пигмента, смесь диспергируют в шаровых мельницах или магнитных мешалках в течение $t \leq 24$ ч при температуре $T < 90^\circ\text{C}$ до получения однородной пастообразной массы. Полученную пасту наносят на металлическую подложку, при комнатной температуре, измеряют спектр диффузного отражения в области 300-2100 нм, облучают светом ксеноновой дуговой лампы в течение 30 ч, с интенсивностью, равной интенсивности излучения солнца в этом диапазоне, измеряют спектр диффузного отражения после облучения, рассчитывают изменение интегрального коэффициента поглощения Δa_s после облучения.

Пример 5. К смеси одного из пигментов ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃, MgAl₂O₄, Zn₂TiO₄, BaTiO₃ с пленкообразующим, наполнителем и растворителем в таком же соотношении ингредиентов, как в примере 1, добавляют наночастицы ($R \leq 100$ nm) одного из оксидных соединений ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃ в количестве не более 30 мас. % от массы пигмента, смесь диспергируют в шаровых мельницах или магнитных мешалках в течение $t \leq 24$ ч при температуре $T < 90^\circ\text{C}$ до получения однородной пастообразной массы. Полученную пасту наносят на металлическую подложку, при комнатной температуре, измеряют спектр диффузного отражения в области 300-2100 нм, облучают светом ксеноновой дуговой лампы в течение 40 ч, с интенсивностью, равной интенсивности излучения солнца в этом диапазоне, измеряют спектр диффузного отражения после облучения, рассчитывают изменение интегрального коэффициента

поглощения Δa_s после облучения.

Пример 6. К смеси одного из пигментов ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃, MgAl₂O₄, Zn₂TiO₄, BaTiO₃ с пленкообразующим, наполнителем и растворителем в таком же соотношении ингредиентов, как в примере 1, добавляют наночастицы ($R \leq 100$ nm) одного из оксидных соединений ZnO, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃ в количестве не более 30 мас. % от массы пигмента, смесь диспергируют в шаровых мельницах или магнитных мешалках в течение $t \leq 24$ ч при температуре $T < 90^\circ\text{C}$ до получения однородной пастообразной массы. Полученную пасту наносят на металлическую подложку, при комнатной температуре, измеряют спектр диффузного отражения в области 300-2100 нм, облучают светом ксеноновой дуговой лампы в течение 50 ч, с интенсивностью, равной интенсивности излучения солнца в этом диапазоне, измеряют спектр диффузного отражения после облучения, рассчитывают изменение интегрального коэффициента поглощения Δa_s после облучения по выражению:

$$\Delta a_s = a_{st} - a_{s0}, \quad (6)$$

где a_{s0} - значение a_s до облучения, a_{st} - значение a_s после времени облучения t .

Выбор изменений интегрального коэффициента поглощения Δa_s после облучения в качестве меры светостойкости обусловлен тем, что коэффициент поглощения a_s характеризует изменения по всему спектру диффузного отражения для любой эмали и краски относительно спектра излучения Солнца согласно выражению:

$$a_s = 1 - R_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda I_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda d\lambda} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \rho_\lambda}{n}, \quad (5)$$

где R_s - интегральный коэффициент диффузного отражения эмалей солнечного излучения, рассчитанный как среднеарифметическое значение коэффициента диффузного отражения по 24 точкам, расположенным на равноэнергетических участках спектра излучения Солнца;

ρ_λ - спектральная отражательная способность, I_λ - спектр излучения Солнца, λ_1 - λ_2 - диапазон Солнечного спектра (в области 0,2÷2,5 мкм Солнце излучает 98% всей энергии), n - количество равноэнергетических участков солнечного спектра, равное 24.

По полученным на основании выполненных экспериментальных исследований и расчетов значениям Δa_s определяют эффективность модифицирования K . Значения эффективности модифицирования приведены в таблице для времени облучения 10, 20, 30, 40 и 50 часов.

Время облучения, час	10	20	30	40	50
$K = \Delta a_{sh} / \Delta a_{sm}$	1,4÷2,5	1,38÷2,47	1,36÷2,44	1,35÷2,43	1,34÷2,42

Данные таблицы показывают, что при всех значениях времени облучения светом лампы солнечного спектра эффективность модифицирования больше единицы, что свидетельствует о более высокой светостойкости модифицированных эмалей или красок по сравнению со светостойкостью соответствующих не модифицированных эмалей.

(57) Формула изобретения

Способ получения светостойких эмалей и красок, включающий смешивание одного из пигментов, пленкообразующего, наполнителя, растворителя, диспергирование в шаровых мельницах или магнитных мешалках до получения однородной пастообразной массы, добавление одного ингредиента, представляющего наночастицу в количестве не более 30 мас.%, отличающийся тем, что ингредиенты смешивают в заданных пропорциях, диспергирование проводят при заданном количестве времени при $T < 90^{\circ}\text{C}$, при этом пигменты выбраны из группы, состоящей из ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SrO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , BaTiO_3 , а наночастицы выбраны из группы, состоящей из ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SrO , Al_2O_3 , Y_2O_3 .