



(51) МПК  
*C09C 1/40* (2006.01)  
*C09C 3/06* (2006.01)  
*C09D 5/36* (2006.01)  
*C09D 11/037* (2014.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

*C09C 1/40* (2019.02); *C09C 3/06* (2019.02); *C09D 5/36* (2019.02); *C09D 7/70* (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2017136967, 15.04.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 15.04.2016

Дата регистрации:  
 22.04.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 15.04.2015 EP 15001083.3

(45) Опубликовано: 22.04.2019 Бюл. № 12

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
 национальной фазе: 15.11.2017

(86) Заявка РСТ:  
 EP 2016/000624 (15.04.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2016/165832 (20.10.2016)

Адрес для переписки:  
 197101, Санкт-Петербург, А/я 128, "АРС-  
 ПАТЕНТ", С. В. Новоселовой

(72) Автор(ы):

**ХУБЕР Адальберт (DE),  
 ПИХ Фабиан (DE),  
 ШИМИЦУ Кайман (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**ШЛЕНК МЕТАЛЛИК ПИГМЕНТС  
 ГМБХ (DE)**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: WO 2015014484 A1, 05.02.2015. EP  
 1621585 A2, 01.02.2006. EP 2799397 A2,  
 05.11.2014. WO 2004055119 A1, 01.07.2004. WO  
 2013156327 A1, 24.10.2013. DE 102007062942  
 A1, 26.06.2008. RU 2434908 C2, 27.11.2011. RU  
 244220 C2, 20.11.2010.

(54) **ПЕРЛАМУТРОВЫЙ ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ МОНОЛИТНО СФОРМИРОВАННЫХ СУБСТРАТОВ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ТАКОГО ПИГМЕНТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к полупрозрачным перламутровым пигментам, способу их получения и применению. Указанные перламутровые пигменты являются монолитно сформированными пластинками субстрата из оксида металла, имеющими среднюю толщину от 1 до 40 нм и форм-фактор, как отношение среднего размера к средней толщине, равный по меньшей мере 80. Указанные пластинки субстрата полностью покрыты по меньшей мере одним по существу прозрачным покрытием А и содержат по меньшей мере один интерференционный слой покрытия В. Причем А состоит из по меньшей

мере одного низкопреломляющего оксида металла и/или гидрата оксида металла с показателем преломления менее 1,8; В состоит из по меньшей мере одного высокопреломляющего оксида металла с показателем преломления, равным по меньшей мере 1,8. Изобретение обеспечивает гибкий и экономически эффективный способ получения экологически безопасных перламутровых пигментов с высокой кроющей способностью, стабильностью и повышенной насыщенностью цвета. 3 н. и 9 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11)**2 685 659**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.  
*C09C 1/40* (2006.01)  
*C09C 3/06* (2006.01)  
*C09D 5/36* (2006.01)  
*C09D 11/037* (2014.01)

(52) CPC

*C09C 1/40* (2019.02); *C09C 3/06* (2019.02); *C09D 5/36* (2019.02); *C09D 7/70* (2019.02)(21) (22) Application: **2017136967, 15.04.2016**(24) Effective date for property rights:  
**15.04.2016**Registration date:  
**22.04.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**15.04.2015 EP 15001083.3**(45) Date of publication: **22.04.2019** Bull. № 12(85) Commencement of national phase: **15.11.2017**(86) PCT application:  
**EP 2016/000624 (15.04.2016)**(87) PCT publication:  
**WO 2016/165832 (20.10.2016)**Mail address:  
**197101, Sankt-Peterburg, A/ya 128, "ARS-  
PATENT", S. V. Novoselovoj**

(72) Inventor(s):

**KHUBER Adalbert (DE),  
PIKH Fabian (DE),  
SHIMITSU Kajman (DE)**

(73) Proprietor(s):

**SCHLENK METALLIC PIGMENTS GMBH  
(DE)**(54) **MOTHER-OF-PEARL PIGMENT BASED ON MONOLITHIC-FORMED SUBSTRATES, METHOD FOR PRODUCTION AND APPLICATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to semitransparent mother-of-pearl pigments, a method for production and use thereof. Said mother-of-pearl pigments are monolithically formed plates of the metal oxide substrate, having average thickness of 1–40 nm and a shape factor as a ratio of the average size to the average thickness of at least 80. Said plates of the substrate are completely coated with at least one substantially transparent coating A and contain at least one

interference layer of coating B. At that, A consists of at least one low-refracting metal oxide and/or metal oxide hydrate with a refraction index of less than 1.8; B consists of at least one high-refractive metal oxide with refraction index equal to at least 1.8.

EFFECT: invention provides a flexible and cost-effective method of producing environmentally safe mother-of-pearl pigments with high coating power, stability and high color saturation.

12 cl, 3 dwg, 2 tbl, 6 ex

R U 2 6 8 5 6 5 9 C 1

R U 2 6 8 5 6 5 9 C 1

Настоящее изобретение относится к полупрозрачным перламутровым пигментам (пигментам с перламутровым эффектом), способам их получения и к применению таких перламутровых пигментов.

5 Блестящие пигменты, в частности - металлические блестящие пигменты или пигменты с металлическим эффектом, находят широкое применение во многих областях техники. Их используют, например, для тонирования лаков, печатных красок, чернил, полимерных материалов, стекол, керамических изделий и композиций декоративной косметики. Особое экономическое значение имеет применение металлических блестящих пигментов в автомобильных лаках. Благодаря их оптическим эффектам, которые  
10 невозможно скопировать, их также используют при производстве защищенных от подделки ценных бумаг и документов, таких как банкноты, банковские чеки, банковские и кредитные карты, входные и транспортные билеты. Они, прежде всего, отличаются привлекательным цветовым впечатлением, зависящим от угла зрения (гониохромия), и металлическим блеском.

15 В случае обычных пигментов цветовое впечатление возникает исключительно за счет поглощения определенных длин волн падающего света и диффузного отражения. Распространенные пигменты с металлическим эффектом в высокой степени отражают падающий свет и обеспечивают контраст между светом и тенью, но не цветовое впечатление. Однако в случае специальных перламутровых пигментов вследствие  
20 оптических интерференционных эффектов возникает цветовое впечатление. Такие перламутровые пигменты, которые, как правило, основаны на пластинчатых субстратах с по меньшей мере однослойным покрытием, демонстрируют интерференционные эффекты за счет суперпозиции по разному преломленным и отраженным лучей света. Белый свет, падающий на плоскую поверхность субстрата с покрытием, частично  
25 отражается от наружной поверхности покрытия. Вторая часть света преломляется, отражается от поверхностей раздела, например - между покрытием и поверхностью субстрата, и снова преломляется. За счет этого происходит суперпозиция лучей света с различными фазами. За счет интерференции отраженного света возникает цветовое впечатление. Вследствие зависимости разности фаз от угла падения/угла наблюдения  
30 цветовое впечатление также зависит от этого угла. Этот эффект изменения цвета при различных углах отражения называют флоп-эффектом. На разность фаз влияет, среди прочего, толщина покрытия (или покрытий), вследствие чего можно отрегулировать возникающее цветовое впечатление посредством изменения толщины покрытия.

К самым давно известным интерференционным пигментам, которые также называют  
35 перламутровыми пигментами, относится натуральный жемчужный пат, который, однако, играет второстепенную роль из-за способа получения и связанными с этим высокими расходами. Наряду с содержащими свинец монокристаллическими перламутровыми пигментами, такими как основной карбонат свинца или гидрофосфат свинца, все больший интерес вызывают, в частности, нетоксичные перламутровые  
40 пигменты. Например, в этой связи можно назвать пигменты на основе оксихлорида висмута, которые отличаются высоким блеском и хорошей кроющей способностью. Однако оксихлорид висмута отличается низкой светостойкостью и может продаваться в пастообразной форме. Другим недостатком является низкая способность выдерживать механические нагрузки.

45 Наибольшее распространение имеют перламутровые пигменты, которые состоят из интерференционных покрытий, нанесенных на субстрат. Интерференционные покрытия состоят из оксидов металлов, например - из диоксида титана или оксида железа. В качестве субстрата рассматриваются натуральная или синтетическая слюда, стеклянные

хлопья, хлопья оксида алюминия, диоксид кремния или металлические хлопья.

Интерференционные пигменты на основе прозрачных пластинчатых субстратов, таких как слюда, диоксид кремния или оксид алюминия, которые покрыты высокопреломляющим покрытием, состоящим из  $\text{TiO}_2$ , описаны в публикации EP

5 1564261 A2. Пластинчатые субстраты имеют среднюю толщину, лежащую в диапазоне от 0,02 мкм до 2 мкм, предпочтительно - от 0,1 мкм до 1 мкм, и особо предпочтительно - от 0,2 мкм до 0,8 мкм. Для достижения интенсивного цветового эффекта с наложенным зависящим от угла цветовым оттенком средняя толщина отдельных пластинок должна лежать в пределах стандартного отклонения, составляющего менее 15%.

10 В публикации WO 2011/095326 A1 описаны эффектные пигменты (пигменты с эффектом) на основе пластинчатых субстратов без покрытия или с покрытием, которые содержат внешнее содержащее оксиды металлов прокаленное покрытие, которое содержит различные оксиды металлов. Что касается размеров пластинчатых субстратов, то в публикации WO 2011/095326 A1 указано, что можно использовать субстраты

15 стандартного размера, не предъявляя особых требований к размерам. Благодаря этому наружному покрытию эти эффектные пигменты обладают высокой стабильностью и без нанесения соответствующих последующих покрытий.

В публикации EP 1072651 A1 описаны пигменты на основе тонких хлопьев со средним размером частиц, лежащим в диапазоне от 0,5 мкм до 10 мкм, предпочтительно - от 2

20 мкм до 8 мкм, которые вначале покрывают сферическими частицами  $\text{SiO}_2$ , а затем - ультратонкими частицами  $\text{TiO}_2$ . Такого рода пигменты, среди прочего - благодаря их софт-эффекту, добавляют в качестве наполнителей, например - в косметические композиции. Из-за сферической структуры частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  происходит по существу

25 ненаправленное отражение, которое при косметическом нанесении на кожу вызывает нежелательный эффект отбеливания.

Сопоставимое применение описано для перламутровых пигментов, раскрытых в публикации WO 2011/045030 A1. Эти перламутровые пигменты содержат в значительной степени прозрачный пластинчатый синтетический субстрат, который окружен оптически

30 эффективным покрытием, причем субстрат имеет исключительно малый диаметр и малую толщину со средней толщиной, лежащей в диапазоне от 40 нм до 110 нм. За счет этого малого размера частиц, который предпочтительно лежит в диапазоне от 3,0 мкм до 5,0 мкм, можно предотвратить нежелательный блеск. Однако из-за малого характеристического отношения (отношения диаметра субстрата к его толщине) слабо

35 выражен перламутровый эффект.

Далее имеются перламутровые пигменты, которые основаны на пластинчатых металлических субстратах с покрытием из оксида железа. Размеры частиц субстрата лежат в диапазоне от 5 мкм до 100 мкм, а толщины - в диапазоне от 0,1 мкм до 5 мкм. Однако из-за металлической сердцевины эти пигменты необходимо флегматизировать

40 (пассивировать), например - определенным растворителем, чтобы снизить их чувствительность к взрывной реакции (термитной реакции),

Перламутровые пигменты, известные из предшествующего уровня техники, обладают в определенном отношении значительными недостатками. В принципе, из соображений экономической эффективности желательно получить перламутровые пигменты с

45 высокой кроющей способностью и более высокой насыщенностью цвета, чтобы удовлетворить требования относительно все более тонких слоев лака, например - в автомобильной промышленности. Следующим недостатком известных перламутровых пигментов являются высокие расходы, связанные со способами их получения.

Поэтому в основе настоящего изобретения лежит задача обеспечить гибкий и экономически эффективный способ получения экологически безопасных перламутровых пигментов (пигментов с перламутровым эффектом) и соответствующие перламутровые пигменты, которые должны обладать высокой кроющей способностью, хорошей стабильностью и одновременно превосходной насыщенностью цвета (цветностью).

Эта задача решена за счет вариантов осуществления настоящего изобретения, указанных в формуле изобретения.

В частности, обеспечен способ получения полупрозрачных перламутровых пигментов, включающий стадии:

10 - получения монолитно сформированных металлических пластинок субстрата со средней толщиной, лежащей в диапазоне от 1 нм до 40 нм, и форм-фактором, выраженным как отношение среднего размера к средней толщине, равным по меньшей мере 80,

15 - нанесения на металлические пластинки субстрата окружающего их по существу прозрачного покрытия А, состоящего из по меньшей мере одного низкопреломляющего оксида металла и/или гидрата оксида металла, который имеет показатель преломления менее 1,8,

20 - нанесения на металлические пластинки субстрата с такого рода покрытием по меньшей мере одного интерференционного слоя в форме покрытия В, состоящего из по меньшей мере одного высокопреломляющего оксида металла, который имеет показатель преломления, равный по меньшей мере 1,8,

причем стадии нанесения покрытий осуществляют посредством гидролитического разложения одного или более органических соединений металлов и/или посредством осаждения одной или более растворенных солей металлов, и

25 затем осуществляют прокаливание (обжиг) пластинок субстрата с нанесенными таким образом покрытиями при температуре, лежащей в диапазоне от 550°C до 1200°C, предпочтительно - в диапазоне от 600°C до 1200°C, за счет чего металлическая пластинка субстрата преобразуется в соответствующий оксид металла.

30 В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения способ по настоящему изобретению может быть осуществлен в следующей измененной последовательности:

35 - получение монолитно сформированных металлических пластинок субстрата со средней толщиной, лежащей в диапазоне от 1 нм до 40 нм, и форм-фактором, выраженным как отношение среднего размера к средней толщине, равным по меньшей мере 80,

- нанесение на металлические пластинки субстрата окружающего их по существу прозрачного покрытия А, состоящего из по меньшей мере одного низкопреломляющего оксида металла и/или гидрата оксида металла, который имеет показатель преломления менее 1,8,

40 - последующее прокаливание пластинок субстрата с нанесенными таким образом покрытиями при температуре, лежащей в диапазоне от 550°C до 1200°C, предпочтительно - в диапазоне от 600°C до 1200°C, за счет чего металлическая пластинка субстрата преобразуется в соответствующий оксид металла, и

45 - последующее нанесение на прокаленные пластинки субстрата по меньшей мере одного интерференционного слоя в форме покрытия В, состоящего из по меньшей мере одного высокопреломляющего оксида металла, который имеет показатель преломления, равный по меньшей мере 1,8,

причем стадии нанесения покрытий осуществляют посредством гидролитического

разложения одного или более органических соединений металлов и/или посредством осаждения одной или более растворенных солей металлов.

Способом по настоящему изобретению можно гибким и экономически эффективным способом получить полупрозрачные перламутровые пигменты, которые обладают 5 высокой кроющей способностью, хорошей стабильностью и одновременно превосходной насыщенностью цвета (цветностью). В частности, с помощью способа получения по настоящему изобретению можно простым и гибким способом воспроизводимо получать в больших количествах полупрозрачные перламутровые пигменты, отличающиеся 10 высоким оптическим качеством.

Под термином «полупрозрачный» в контексте настоящего изобретения следует 10 понимать значение  $\Delta E$ , лежащее в диапазоне  $1 < \Delta E < 50$ , причем  $\Delta E$  измеряют согласно стандарту DIN 55987. При этом измерение  $\Delta E$  согласно стандарту DIN 55987 осуществляют так, что на черную и белую поверхности наносят слой лака, который 15 содержит перламутровый пигмент по настоящему изобретению в массовой доле, равной 12 масс. % (от сухой массы). Толщина слоя высушенного лакового покрытия составляет 12 мкм. После этого определяют полное цветовое различие  $\Delta E$  между лаковыми 20 покрытиями на белой и черной основе. В случае прозрачного покрытия В (например, при использовании  $TiO_2$ ) меньшая толщина субстрата приводит к высокой интенсивности цвета под углом интерференции ( $15^\circ$  относительно блеска).

Полупрозрачные перламутровые пигменты, полученные способом по настоящему 20 изобретению, содержат монолитно сформированные пластинки субстрата, состоящие из оксида металла и имеющие среднюю толщину, лежащую в диапазоне от 1 нм до 40 нм, и форм-фактор (характеристическое отношение субстрата), выраженный как 25 отношение среднего размера к средней толщине, равный по меньшей мере 80, причем пластинки субстрата окружены по меньшей мере одним по существу прозрачным 30 покрытием А, состоящим из по меньшей мере одного низкопреломляющего оксида металла и/или гидрата оксида металла, имеющего показатель преломления ниже 1,8, и расположенным на нем или окружающим пластинки по меньшей мере одним 35 интерференционным слоем в форме покрытия В, состоящего из по меньшей мере одного высокопреломляющего оксида металла, который имеет показатель преломления, равный по меньшей мере 1,8.

Перламутровые пигменты по настоящему изобретению можно получить 40 экономически эффективно. Они обладают исключительно высокой кроющей способностью и за счет этого обеспечивают многочисленные преимущества для их применения, например - в качестве лака для автомобильной и транспортной 35 промышленности. Кроме того, перламутровые пигменты по настоящему изобретению по сравнению со стандартными перламутровыми пигментами отличаются превосходной интенсивностью цвета.

Пластинки субстрата имеют среднюю толщину не более 40 нм, предпочтительно - 40 менее 40 нм, особо предпочтительно - не более 25 нм, например - не более 20 нм. Средняя толщина пластинок субстрата составляет по меньшей мере 1 нм, предпочтительно - по 45 меньшей мере 2,5 нм, особо предпочтительно - по меньшей мере 5 нм, например - по меньшей мере 10 нм. Предпочтительными диапазонами толщины пластинок субстрата являются диапазоны от 2,5 нм до 40 нм, от 5 нм до 40 нм, от 10 нм до 40 нм, от 2,5 нм 50 до 30 нм, от 5 нм до 30 нм, от 10 нм до 30 нм, от 2,5 нм до 25 нм, от 5 нм до 25 нм, от 10 нм до 25 нм, от 2,5 нм до 20 нм, от 5 нм до 20 нм и от 10 нм до 20 нм. Предпочтительно каждая пластинка субстрата имеет как можно более равномерную толщину. Однако в зависимости от условий получения могут возникать колебания толщины в пределах

одной пластинки. Они предпочтительно должны составлять не более  $\pm 50\%$  от средней толщины рассматриваемой пластинки, более предпочтительно - не более  $\pm 25\%$ , особо предпочтительно - не более  $\pm 10\%$ , еще более предпочтительно - не более  $\pm 5\%$ . Под средней толщиной в контексте настоящего изобретения следует понимать среднее арифметическое из максимальной и минимальной толщины. Определение минимальной и максимальной толщины осуществляют посредством измерения на основе изображения пластинки субстрата (с покрытием), полученного посредством трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ; от англ.: transmission electron microscopy) (см. Фиг. 1). Поскольку цвет пластинок субстрата с покрытием зависит от толщины покрытия, за счет точной и равномерно отрегулированной толщины пластинок субстрата без покрытия обеспечивается равномерный цветовой эффект.

Что касается колебаний толщины покрытия и определения (средней) толщины покрытия, то вышеуказанное применимо также к толщинам покрытий А и В и, при его наличии, С.

Если в данной публикации речь идет о «толщине» покрытия или пластинки субстрата, то при этом следует считать, что указана средняя толщина, если на соответствующем участке не определено иное.

Пластинки субстрата сформированы монолитно. Термин «монолитный» в контексте настоящего изобретения означает «состоящий из единственного замкнутого элемента без разломов, слоев или включений». Это относится как к металлическим пластинкам субстрата, так и к оксидированным пластинкам субстрата после стадии прокаливания. Оксидированные пластинки субстрата предпочтительно имеют однородное строение, то есть внутри пластинок по существу отсутствует градиент концентрации. В частности, оксидированные пластинки субстрата не имеют слоистого строения и не содержат распределенных в них частиц или корпускул. В частности, они не имеют строения типа «сердцевина-оболочка», при котором оболочка состоит, например, из материала, подходящего для пластинок субстрата, а сердцевина состоит из другого материала, например - из оксида кремния. За счет своего простого строения пластинки субстрата можно производить экономически выгодно и эффективно. В противоположность этому, сложное немонолитное строение пластинок субстрата обуславливает более трудоемкий, требующий больших затрат времени и средств способ получения.

Массовая доля пластинок субстрата в пластинках субстрата с покрытием предпочтительно составляет не более 25 масс. %, особо предпочтительно - не более 20 масс. %, например - не более 15 масс. %. Однако массовая доля пластинок субстрата не должна быть менее 1 масс. %, предпочтительно - не должна быть менее 2 масс. % или 3 масс. %. Особо предпочтительно массовая доля пластинок субстрата в пластинках субстрата с покрытием лежит в диапазоне от 5 масс. % до 12 масс. %.

Благодаря малой толщине или низкой массовой доле пластинок субстрата перламутровый пигмент по настоящему изобретению обладает особенно высокой кроющей способностью и высокой интенсивностью цвета. Кроме того, из-за малой толщины/низкой массовой доли пластинок субстрата можно также использовать ресурсосберегающим и экономически эффективным способом дорогие и редкие материалы, такие как особые переходные металлы, в качестве материала для пластинок субстрата.

Кроме толщины, размер пластинок субстрата без покрытия отличается тем, что форм-фактор (характеристическое отношение), выражаемый как отношение среднего размера к средней толщине, равен по меньшей мере 80, предпочтительно - по меньшей мере 200, более предпочтительно - по меньшей мере 500, особо предпочтительно -

превышает 750. При этом в контексте настоящего изобретения под средним размером пластинок субстрата без покрытия понимают значение  $d_{50}$  пластинок субстрата без покрытия. При этом значение  $d_{50}$ , если не указано иное, определяют с помощью прибора

5 типа Sympatec Helos с модулем мокрого диспергирования Quixel. При этом для подготовки пробы пробу, подлежащую исследованию, предварительно в течение 3 минут диспергируют в изопропанол.

Соответственно, размер пластинок субстрата без покрытия не является критическим и может быть подобран для каждой цели применения, если форм-фактор составляет по меньшей мере 80. Например, средний размер пластинок субстрата без покрытия

10 лежит в диапазоне от примерно 2 мкм до примерно 200 мкм. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения средний размер  $d_{50}$  пластинок субстрата без покрытия лежит в диапазоне от 5 мкм до 100 мкм, причем нижняя граница диапазона более предпочтительно составляет по меньшей мере 8 мкм,

15 и особо предпочтительно - по меньшей мере 10 мкм. Согласно особо предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения верхняя граница составляет 50 мкм, в частности - 30 мкм. Средний размер  $d_{50}$  пластинок субстрата без покрытия, в частности, лежит в диапазоне от 2 мкм до 50 мкм, особо предпочтительно - от 5 мкм до 30 мкм. Однако средний размер пластинок субстрата без покрытия в зависимости от цели

20 применения, например - в качестве промышленного лака, может составлять, например, примерно 70 мкм. В случае, когда средний размер  $d_{50}$  пластинок субстрата без покрытия составляет примерно 2 мкм, специалисту в данной области техники будет понятно, что необходимо соответственно выбрать более низкую верхнюю границу для средней толщины пластинок субстрата без покрытия (в данном случае; 25 нм). То же относится

25 к соответствующим предпочтительным нижним границам.

Пластинки субстрата с покрытием предпочтительно имеют общую толщину, лежащую в диапазоне от 50 нм до 800 нм, особо предпочтительно - от 100 нм до 700 нм, еще более предпочтительно - от 130 нм до 400 нм, например - от 150 нм до 350 нм. Благодаря

30 малой толщине пластинок субстрата перламутровый пигмент по настоящему изобретению обладает особенно высокой кроющей способностью и интенсивностью цвета. Малая общая толщина пластинок субстрата с покрытием обеспечивается, в частности, за счет того, что мала толщина пластинок субстрата без покрытия, а также за счет того, что толщины покрытий А и, в случае его наличия, С устанавливают на как можно более низком уровне. Поскольку толщина покрытия В определяет цветовой

35 впечатление перламутрового пигмента, для выбранного желаемого цветового эффекта не задают интервал значений толщины.

До сих пор исходили из того, что по существу не пропускающие свет (непрозрачные) материалы, например - металлы, пригодны в качестве пластинок субстрата для

40 достижения высокой кроющей способности. Кроме того, было технически невозможно получать неорганические субстраты с малыми толщинами покрытий. Также считали, что, среди прочего, из-за опасности излома, который может привести к значительному снижению кроющей способности полученного блестящего пигмента, нельзя использовать толщину меньше определенного значения.

Однако удалось показать, что при использовании (частично или полностью

45 светопроницаемых, то есть полупрозрачных) пластинок субстрата с толщиной покрытия не более 40 нм, предпочтительно - не более 25 нм, можно получить перламутровые пигменты, которые обладают заметно более высокой кроющей способностью и интенсивностью цвета, чем стандартные металлические блестящие пигменты. Причина

этого, по-видимому, лежит в том, что за счет малой общей толщины пластинок субстрата с покрытием обеспечивается лучшее покрытие поверхности перламутрового пигмента. Поскольку пластинки субстрата с покрытием являются тонкими, можно той же массой пигмента покрыть большую площадь поверхности. За счет этого выгодного эффекта с избытком компенсируется более высокая светопроницаемость тонких, полностью или частично светопроницаемых пластинок субстрата, так что в конечном итоге обеспечивается более высокая кроющая способность и/или более высокая интенсивность цвета по сравнению с перламутровыми пигментами с толстыми пластинками субстрата.

Согласно настоящему изобретению для получения полупрозрачных перламутровых пигментов используют металлические пластинки субстрата. В качестве металла рассматривается любой металл или полуметалл, а также сплав металла, который во время стадии прокаливания по настоящему изобретению можно преобразовать в соответствующий оксид металла. Такими металлами являются, среди прочего, (переходные) металлы, такие как, например, платина, цинк, хром, молибден, и полуметаллы, например - кремний, а также их сплавы. Предпочтительными металлами являются алюминий, медь, цинк и кремний. Предпочтительными пластинками субстрата являются алюминиевые пластинки, медные пластинки и латунные пластинки, причем особо предпочтительны алюминиевые пластинки. Для стимуляции оксидирования металлических пластинок субстрата на стадии прокаливания металлические пластинки при необходимости можно обработать соответствующими способами, например - посредством легирования.

Алюминиевые пластинки можно изготовить, среди прочего, посредством вырубки из алюминиевой фольги или с использованием обычных способов размола и распыления. Так, например, алюминиевые пластинки можно получить способом Холла или способом мокрого размола. Другие металлические пластинки, например - из бронзы, можно получить способом сухого размола, например - с помощью вихревой мельницы Nametag.

Алюминиевые или металлические пластинки могут иметь различные формы. В качестве пластинок субстрата можно использовать, например, ламеллярные и лентикулярные металлические пластинки или так называемые вакуумно-металлизированные пигменты (VMP; от англ.: vacuum metallized pigments). Ламеллярные металлические пластинки отличаются неравномерно структурированным краем, и из-за их внешнего вида их также называют «кукурузными хлопьями». Лентикулярные металлические пластинки имеют по существу ровный круглый край, и из-за их внешнего вида их также называют «серебряными долларами». Вследствие нерегулярной структуры металлические блестящие пигменты на основе ламеллярных металлических пластинок обеспечивают большую долю рассеянного света, чем лентикулярные металлические пластинки, тогда как у последних, напротив, преобладает доля отраженного света.

Согласно настоящему изобретению предпочтительно использовать VMP. VMP могут быть получены посредством отделения алюминия от металлизированных пленок. Они отличаются особенно малой толщиной пластинок субстрата, лежащей в диапазоне от 1 нм до 40 нм, и особенно гладкой поверхностью с повышенной отражательной способностью.

Согласно настоящему изобретению металлическая пластинка субстрата во время стадии прокаливания по существу полностью преобразуется в соответствующий оксид металла, поэтому пластинка субстрата в перламутровом пигменте по настоящему изобретению является монолитным и однородным материалом. Этим способ получения по настоящему изобретению отличается от стандартных способов, в которых процесс прокаливания приводит исключительно к сгоранию наружного слоя (или наружных

слоев). Как указано выше, перламутровый пигмент, полученный способом по настоящему изобретению, не содержит пластинок субстрата, у которых на металлической сердцевине сформирован только оксидный слой, например - посредством пассивирования.

5 В контексте настоящего изобретения термин «по существу», если он применен к компоненту композиции, означает, что композиция по меньшей мере на 95 масс. %, предпочтительно - по меньшей мере на 99 масс. %, еще более предпочтительно - по меньшей мере на 99,5 масс. %, например - примерно на 100 масс. %, состоит из указанного компонента.

10 То, что по настоящему изобретению металлическая пластинка субстрата преобразуется в соответствующий оксид металла, в частности, обусловлено малой толщиной пластинки субстрата. Если толщина пластинок субстрата должна быть больше 200 нм, трудно обеспечить полное окисление металлической пластинки субстрата во время стадии прокаливания. Определить, преобразована ли металлическая пластинка  
15 субстрата в соответствующий оксид металла, предпочтительно можно с использованием изображений, полученных посредством трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ, от англ. transmission electron micrographs) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализом.

Согласно настоящему изобретению пластинки субстрата с покрытием окружены по  
20 меньшей мере одним интерференционным слоем в форме покрытия В из высокопреломляющего оксида металла. Между покрытием В и поверхностью субстрата пластинки субстрата с покрытием содержат окружающее их по существу прозрачное покрытие А. При необходимости пластинки субстрата содержат дополнительное покрытие С, которое отличается от находящегося под ним слоя В.

25 В качестве материалов для покрытий А, В и С пригодны все вещества, которые можно нанести на пластинки субстрата в форме пленки и на длительный срок, и которые, в случае слоев А и В, обладают необходимыми оптическими свойствами. В этой связи термин «по существу прозрачный» означает, что покрытия А пропускают по меньшей мере 70%, предпочтительно - по меньшей мере 80%, еще более предпочтительно - по  
30 меньшей мере 90%, падающего видимого света.

В целом, нанесения покрытия только на часть поверхности пластинок субстрата с покрытием достаточно для получения перламутрового пигмента. Так, например, покрытие может быть нанесено только на верхнюю и/или нижнюю сторону пластинок, тогда как боковая поверхность (или боковые поверхности) может быть оставлена без  
35 покрытия. Однако по настоящему изобретению вся поверхность пластинок субстрата, включая боковые поверхности, покрыта покрытием В. Таким образом, пластинки субстрата полностью окружены покрытием В. Это улучшает оптические свойства пигмента по настоящему изобретению и повышает способность пластинок субстрата с покрытием выдерживать механические и химические нагрузки. Вышеуказанное  
40 относится также к слою А и предпочтительно также к слою С, если он существует.

Хотя возможно наличие нескольких покрытий А, В и/или С, пластинки субстрата с покрытием предпочтительно содержат лишь по одному покрытию А, В и, если оно существует, С. Однако согласно следующему предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения перламутровые пигменты по настоящему  
45 изобретению содержат два интерференционных слоя в форме покрытия В, например - комбинацию оксида железа ( $Fe_2O_3$ ) и  $TiO_2$ . Покрытие В состоит из по меньшей мере одного высокопреломляющего оксида металла. Покрытие В предпочтительно содержит по меньшей мере 95 масс. %, особо предпочтительно - по меньшей мере 99 масс. %,

например - примерно 100 масс. %, по меньшей мере одного высокопреломляющего оксида металла.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения интерференционный слой в форме покрытия В имеет толщину, равную по меньшей мере 1 нм, в частности - по меньшей мере 5 нм, предпочтительно - по меньшей мере 20 нм, более предпочтительно - по меньшей мере 40 нм, особо предпочтительно - по меньшей мере 50 нм. Предпочтительно толщина покрытия В составляет не более 250 нм, особо предпочтительно - не более 150 нм. Толщина интерференционного слоя в этом контексте означает простую толщину слоя покрытия В, которая соответственно удваивается в связи с тем, что интерференционный слой окружает перламутровый пигмент по настоящему изобретению.

Отношение толщины покрытия В к толщине пластинок субстрата без покрытия предпочтительно равно по меньшей мере 2, например - 4, 8 или 10. Принципиально для этого отношения не должно быть верхней границы, однако из практических соображений оно должно быть не более 1000, предпочтительно - не более 500. Среднюю толщину покрытия или пластинки субстрата определяют как арифметическое среднее из максимальной и минимальной толщины покрытия/пластинки субстрата.

Если в данной публикации идет речь о «пластинках субстрата» без указания, имеют они покрытие или нет, то следует считать, что речь идет о пластинках субстрата без покрытия, если в соответствующем месте не указано иное.

Согласно настоящему изобретению между поверхностью пластинки субстрата и покрытием В находится дополнительное покрытие А, состоящее из по меньшей мере одного низкопреломляющего оксида металла (гидрата оксида металла). Согласно настоящему изобретению покрытие А может быть одиночным покрытием. Однако между покрытием В и пластинкой субстрата могут быть расположены два или более по существу прозрачных покрытий А. Покрытие А состоит из по меньшей мере одного низкопреломляющего оксида металла и/или гидрата оксида металла. Предпочтительно покрытие А содержит по меньшей мере 95 масс. %, особо предпочтительно - по меньшей мере 99 масс. %, например - примерно 100 масс. %, низкопреломляющего оксида металла (или гидрата оксида металла).

Иногда оксиды металлов, которые можно использовать для покрытий А, В и С, содержат определенную долю посторонних примесей и/или загрязнений. К типичным посторонним примесям в оксидах металлов относятся, в частности, гидроксиды металлов. Так, например, покрытие из оксида железа может содержать определенную долю гидроксида железа.

В контексте настоящего изобретения термины «высокопреломляющий» и «низкопреломляющий» относятся, соответственно, к материалам с высоким и низким показателями преломления. Высокопреломляющие материалы имеют показатель преломления, равный по меньшей мере 1,8, предпочтительно - по меньшей мере 2,0, и особо предпочтительно - по меньшей мере 2,4. Низкопреломляющие материалы имеют показатель преломления менее 1,8, предпочтительно - не более 1,6.

Подходящими для покрытия В высокопреломляющими оксидами металлов предпочтительно являются избирательно поглощающие свет (то есть окрашенные) оксиды металлов, например - оксид железа(III) ( $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , красный), оксид кобальта (II) (синий), оксид хрома(III) (зеленый), оксид титана(III) (синий, обычно находится в смеси с оксинитридами титана и нитридами титана), оксид никеля(II) (зеленоватый), оксид меди(I/II) (синий) и оксид ванадия(V) (оранжевый), а также их смеси, но без ограничения именно этими оксидами. Также пригодны бесцветные

высокопреломляющие оксиды, такие как диоксид титана, оксид сурьмы(III), оксид цинка(II) и/или диоксид циркония. Предпочтительно интерференционный слой состоит по существу из диоксида титана или, в случае окрашенных оксидов металлов, из оксида железа (III).

5 Кроме того, предпочтительно, чтобы интерференционный слой в случае бесцветных оксидов содержал соответствующие легирующие добавки. Например, предпочтительно, если покрытие В из диоксида титана содержит легирующие добавки, выбранные из олова, алюминия, лития, циркония, железа или церия, в частности - их соли, предпочтительно - в концентрации от 0,001 масс. % до 5 масс. %, особо предпочтительно  
10 - от 0,01 масс. % до 1 масс. %. Кроме того, интерференционный слой может содержать избирательно поглощающее свет красящее вещество, предпочтительно - в концентрации от 0,001 масс. % до 5 масс. %, особо предпочтительно - от 0,01 масс. % до 1 масс. %. Подходящими являются органические и неорганические красящие вещества, которые могут стабильно встраиваться в металлооксидное покрытие.

15 Для рутилизации диоксида титана под слоем диоксида титана можно дополнительно нанести слой диоксида олова. Соответственно, в перламутровом пигменте по настоящему изобретению между покрытием А и интерференционным слоем может находиться тонкий, толщиной всего несколько нанометров (менее 10 нм) слой диоксида олова.

20 К низкопреломляющим оксидам металлов, которые пригодны для покрытия А, относятся, например, (ди)оксид кремния, гидрат оксида кремния, оксид алюминия, гидрат оксида алюминия, оксид церия, оксид олова ( $\text{SnO}_2$ ) и их смеси, причем предпочтителен диоксид кремния. Толщина покрытия А обычно лежит в диапазоне от 1 нм до 1000 нм, предпочтительно - от 5 нм до 300 нм, особо предпочтительно - от 10  
25 нм до 150 нм. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения покрытие А имеет толщину, лежащую в диапазоне от 5 нм до 50 нм, особо предпочтительно - от 5 нм до 40 нм, еще более предпочтительно - от 10 нм до 40 нм.

Как будет более подробно описано ниже, согласно настоящему изобретению толщина покрытия А, так же, как и толщина покрытия В, может быть выбрана разной и точно  
30 отрегулирована.

В описанном выше варианте осуществления настоящего изобретения, в котором покрытие А имеет толщину, лежащую в диапазоне от 5 нм до 50 нм, расстояние между поверхностью пластинки субстрата и внутренней поверхностью покрытия В предпочтительно составляет не более 100 нм, особо предпочтительно - не более 50 нм,  
35 еще более предпочтительно - не более 20 нм. За счет того, что толщина покрытия А и расстояние между поверхностью пластинки субстрата и покрытием В лежат в указанном выше диапазоне, можно обеспечить то, что пластинки субстрата с покрытием перламутрового пигмента по настоящему изобретению в случае использования окрашенных оксидов будут обладать высокой кроющей способностью и малым  
40 значением  $\Delta E$ . Значение  $\Delta E$  - это полное цветовое различие, которое у перламутровых пигментов по настоящему изобретению предпочтительно не превышает 25, особо предпочтительно - не превышает 20, еще более предпочтительно - не превышает 15, но всегда больше 1.

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения толщина покрытия А больше 50 нм. Если толщина слоя покрытия А составляет более 50 нм, в перламутровом пигменте по настоящему изобретению может быть получен дополнительный интерференционный эффект. Для этого толщину  
45 покрытия А можно вариабельно и точно отрегулировать в соответствии с материалами

и размерами пластинок субстрата и других покрытий, причем в качестве предпочтительной верхней границы толщины служат указанные выше значения. Кроме того, дополнительный интерференционный эффект можно поддерживать за счет применения по меньшей мере одного соответствующего толщине покрытия А интерференционного слоя, причем возможно также наличие двух или более таких интерференционных слоев. В частности, в диапазоне толщины слоя покрытия А от 80 нм до 200 нм в комбинации с интерференционным слоем В можно получить особые цветовые эффекты.

Согласно настоящему изобретению перламутровые пигменты могут содержать дополнительное покрытие С, за счет чего можно целенаправленно отрегулировать особые свойства поверхности. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения это покрытие выбрано из оксида (гидрата оксида) металла, который отличается от находящегося под ним покрытия В, или из органических силановых соединений. Примерами органосиланов являются пропилтриметоксисилан, пропилтриэтоксисилан, изобутилтриметоксисилан, н-октилтриметоксисилан, изооктилтриметоксисилан, н-октилтриэтоксисилан, н-децилтриметоксисилан, додецилтриметоксисилан, гексадецилтриметоксисилан, винилтриметоксисилан.

Подходящими оксидами (гидратами оксидов) металлов являются, например, (ди)оксид кремния, гидрат оксида кремния, оксид алюминия, гидрат оксида алюминия, оксид цинка, оксид олова, диоксид титана, оксид циркония, оксид железа(III) и оксид хрома(III). Предпочтителен диоксид кремния.

Покрытие С предпочтительно имеет толщину, лежащую в диапазоне от 1 нм до 500 нм, более предпочтительно - от 10 нм до 500 нм, особо предпочтительно - от 50 нм до 300 нм.

Хотя каждое из покрытий А, В и/или С может состоять из смеси двух или более оксидов (гидратов оксидов) металлов, предпочтительно каждое покрытие состоит из одного оксида (гидрата оксида) металла.

Если в качестве материала для металлической пластинки субстрата используют алюминий, то перед стадией прокаливания отношение  $\alpha$  количества кислорода, не связанного с алюминием, к количеству алюминия предпочтительно должно быть равно по меньшей мере 3, особо предпочтительно - по меньшей мере 4, еще более предпочтительно - по меньшей мере 5. Если  $\alpha$  равно по меньшей мере 3, удастся избежать того, чтобы в пластинках субстрата с покрытием отношение количества кислорода, не связанного с алюминием, к количеству алюминия находилось в стехиометрическом соотношении, равном  $3/2$  (моль/моль). Смесь алюминия и кислородсодержащих соединений, в частности -  $Fe_2O_3$ , в которой количественное соотношение  $\alpha$  равно примерно  $3/2$ , из-за высокой оксофилии металлического алюминия может реагировать с выделением большого количества тепла (сильно экзотермически), при определенных условиях - с эффектом взрыва (алюминотермия, термитная реакция). Поэтому смесь с  $\alpha$  порядка  $3/2$  может представлять угрозу безопасности. Однако реакцию такую можно снизить, если задать значение отношения  $\alpha$ , которое либо значительно больше, либо значительно меньше  $3/2$ .

Как указано ранее, способ получения перламутровых пигментов по настоящему изобретению включает стадию нанесения покрытия на металлические пластинки субстрата посредством гидролитического разложения одного или более органических соединений металлов и/или посредством осаждения одной или более растворенных солей металлов.

Для получения покрытия А целесообразно гидролизовать органические соединения

металлов (предпочтительно - органические соединения кремния и/или алюминия), в которых органические радикалы связаны с металлами через атомы кислорода, в присутствии металлических пластинок субстрата и органического растворителя, в котором растворимы соединения металлов. Для этого пригодно множество органических растворителей, предпочтительным является изопропанол.

Предпочтительными примерами органических соединений металлов являются ацетилацетонаты, и в частности - алкоголяты, прежде всего C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алканолы, например - триизопропанолы алюминия и тетраэтоксисилан (тетраэтилортосиликат, TEOS; от англ.: tetraethyl orthosilicate).

Гидролиз предпочтительно проводят в присутствии основания или кислоты в качестве катализатора. Для этого, кроме растворов едких щелочей, таких как водный раствор едкого натра, пригодны, например, водные растворы аммиака. Подходящими кислотными катализаторами являются, например, фосфорная кислота и органические кислоты, такие как уксусная кислота и щавелевая кислота (этот способ также называют золь-гель способом).

Вода должна присутствовать по меньшей мере в стехиометрически необходимом для гидролиза количестве, однако предпочтительно количество в от 2 раз до 100 раз большее, предпочтительно - в от 5 раз до 20 раз большее. В пересчете на используемое количество воды добавляют предпочтительно от 3 об. % до 40 об. %, более предпочтительно - от 5 об. % до 30 об. %, 25%-ного водного раствора аммиака.

Что касается температурного режима, то показано, что предпочтительно ступенчато нагревать реакционную смесь в течение периода, лежащего в диапазоне от 10 часов до 48 часов, до температуры рефлюкса. Например, при использовании изопропанола в качестве растворителя смесь предпочтительно перемешивают вначале в течение периода от 4 часов до 20 часов при 40°C, затем в течение периода от 4 часов до 20 часов при 60°C, и в заключение - до 8 часов при 80°C.

Технологически покрытие пластинок субстрата покрытием А целесообразно осуществлять следующим образом: подготавливают пластинки субстрата, органический растворитель, воду и катализатор (кислоту или, предпочтительно, основание, например - водный раствор аммиака), после чего добавляют соединение металла, подлежащее гидролизу, в форме чистого вещества или раствора, например - в форме раствора в органическом растворителе с концентрацией от 30 об. % до 70 об. %, предпочтительно - от 40 об. % до 60 об. %. Если добавление соединения металла осуществляют за один прием, то затем суспензию нагревают при перемешивании, как описано выше. Однако можно также непрерывно дозировать соединение металла при повышенной температуре, при этом воду и аммиак можно добавить заранее или также непрерывно добавлять. После завершения нанесения покрытия реакционную смесь снова охлаждают до комнатной температуры.

Для предотвращения образования агломератов во время процесса нанесения покрытия можно подвергнуть суспензию высокой механической нагрузке посредством перекачивания, интенсивного перемешивания или обработки ультразвуком.

При необходимости стадию нанесения покрытия можно повторить один или несколько раз. Если маточный раствор выглядит молочно-белым, то рекомендуется заменить его перед следующим нанесением покрытия.

Выделение окруженных покрытием А металлических пластинок субстрата можно выполнить простым способом посредством фильтрования, промывания органическим растворителем, предпочтительно - спиртами, использованными в качестве растворителя, и последующей сушки (обычно в течение периода от 2 часов до 24 часов при

температуре, лежащей в диапазоне от 20°C до 200°C). Однако согласно настоящему изобретению окруженные покрытием А металлические пластинки субстрата нет необходимости выделять, и их можно использовать *in situ* для следующей стадии нанесения покрытия.

5 Для нанесения металлооксидных слоев В можно, например, нанести слои  $\alpha$ -оксида железа и оксида хрома посредством гидролитического разложения солей железа(III), таких как хлорид железа(III) и сульфат железа(III), или хлорида хрома(III) и последующего преобразования полученных гидроксидсодержащих слоев посредством  
10 обжига и/или прокаливания в оксидные слои. Аналогичным способом можно нанести, например, слои  $\text{TiO}_2$  с использованием  $\text{TiOCl}$ . Также можно получить покрытие из оксида титана(III) посредством гидролиза тетрахлорида титана и последующего восстановления образовавшегося диоксида титана газообразным аммиаком.

Если в качестве металлооксидного слоя В предусмотрен слой  $\alpha$ -оксида железа, то альтернативно его можно получить посредством разложения в газовой фазе летучего  
15 пентакарбонила железа в присутствии кислорода (оксидативное разложение  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ). При соответствующем осуществлении способа в этом специфическом варианте осуществления настоящего изобретения оксидативное разложение может также обеспечить прокаливание пластинок субстрата, например - преобразование пластинок субстрата из Al в пластинки субстрата из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

20 Если желательны покрытие С, то его можно получить так, как описано в случае покрытий А и В.

Так как золь-гель способ можно также осуществить в котлах различного размера, можно обеспечить большое многообразие продуктов при малых затратах. Это еще  
25 одно преимущество по сравнению со стандартными рулонными покрытиями, при которых размеры партий больше в соответствии с особенностями способа.

Согласно настоящему изобретению во время стадии прокаливания осуществляют преобразование металлических пластинок субстрата в соответствующий оксид металла. Это осуществляется при температурах, лежащих в диапазоне от 550°C до 1200°C,  
30 предпочтительно - от 600°C до 1200°C, более предпочтительно - от 600°C до 800°C. При этом пластинки субстрата обычно вначале нагревают до температуры, равной примерно 450°C, с высокой скоростью нагрева, лежащей в диапазоне от 3°C/мин до 20°C/мин, предпочтительно - в диапазоне от 5°C/мин до 10°C/мин. Затем пластинки субстрата нагревают от примерно 450°C до собственно температуры прокаливания, лежащей в диапазоне от 550°C до 1200°C, со скоростью нагрева, лежащей в диапазоне от 0,75°C/  
35 мин до 3°C/мин, предпочтительно - от 1°C/мин до 2°C/мин. Прокаливание обычно проводят в течение периода времени, лежащего в диапазоне от 4 часов до 12 часов, в указанном диапазоне температур. В этих условиях металлические пластинки субстрата полностью окисляются, за счет чего получают перламутровые пигменты с исключительно высокой кроющей способностью (в случае поглощающих  
40 интерференционных слоев) и интенсивностью цвета (цветностью). За счет контролируемого прокаливания и описанных выше стадий способа удастся получить исключительно тонкие неорганические субстраты с улучшенными оптическими свойствами.

45 Стадию прокаливания выполняют в кислородсодержащей атмосфере, причем к ней не предъявляют никаких особых требований. Например, в качестве кислородсодержащей атмосферы можно использовать воздух. Кроме того, можно проводить стадию прокаливания в атмосфере с содержанием кислорода, равным, например, по меньшей

мере 10 об. %.

Перламутровые пигменты по настоящему изобретению неожиданно обладают превосходной интенсивностью цвета (цветностью). Причина этого, возможно, лежит в том, что доля интерференционного слоя в общей массе пигментов гораздо больше, чем в случае стандартных пигментов со значительно более толстыми субстратами. Кроме того, по настоящему изобретению можно получать перламутровые пигменты с указанными выше свойствами, причем можно точно регулировать толщину субстрата и наносить на субстрат другие покрытия со строго определенными толщинами.

Для оценки колористических характеристик перламутровых пигментов можно использовать измерения зависимости яркости от угла зрения, которые позже будут описаны более подробно. При этом при постоянном угле падения, равном  $45^\circ$ , получают данные о цветности в зависимости от угла зрения. Для определения колористических характеристик перламутровых пигментов получают лак с концентрацией пигмента, равной 6 масс. % или 12 масс. % в пересчете на массу связующего, и с помощью ракля наносят покрытие на черную пластину с толщиной слоя, равной 12 мкм. Данные о цветности получают с использованием многоугольного спектрофотометра ВУК-mac производства компании ВУК Additives & Instruments. Измерения проводят под углами  $15^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $75^\circ$  и  $110^\circ$  относительно блеска.

Как описано выше, в перламутровых пигментах по настоящему изобретению за счет различных стадий способа можно точно регулировать толщину металлических пластинок субстрата и вместе с этим также толщину неметаллических пластинок субстрата. Кроме того, на субстрат можно наносить дополнительные покрытия с точно определенными толщинами, за счет чего получают аутентичные многослойные оптические системы.

В частности, так как ни оксид алюминия, ни диоксид кремния не имеют собственного цвета, а стадии способа по настоящему изобретению минимизируют возникновение загрязнений, можно получать перламутровые пигменты с более чистым интерференционным эффектом. Это является преимуществом, в частности, по сравнению с перламутровыми пигментами на основе слюды.

Способом получения по настоящему изобретению, с одной стороны, можно воспроизводимо получать пластинки субстрата с покрытием простым способом и в больших количествах. С другой стороны, можно получать полностью окруженные покрытием частицы пигмента с очень высоким качеством отдельных покрытий (равномерные, пленочные).

Кроме того, в следующем аспекте настоящее изобретение относится к применению описанных выше перламутровых пигментов для тонирования лаков, печатных красок, чернил, полимерных материалов, стекол, керамических изделий и композиций декоративной косметики.

Перламутровые пигменты по настоящему изобретению хорошо подходят для многих целей, таких как тонирование полимерных материалов, стекол, керамических изделий, композиций декоративной косметики и, в частности, чернил, печатных красок и защитных печатных красок, и прежде всего - для лаков, например - для автомобильной промышленности.

Для этих целей применения перламутровые пигменты по настоящему изобретению также можно выгодно использовать в форме смеси с прозрачными и кроющими белыми, цветными и черными пигментами, а также со стандартными блестящими пигментами на основе слюдяных и металлических пигментов с металлооксидным покрытием и пластинчатых оксидов железа.

Перламутровые пигменты по настоящему изобретению можно получать с малыми затратами. Они обладают исключительно высокой кроющей способностью и превосходной интенсивностью цвета, и поэтому обеспечивают многочисленные преимущества при их применении, например - в лаках для автомобильной и

5 транспортной промышленности.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Фиг. 1 демонстрирует полученное посредством трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) изображение пластинки из оксида алюминия с покрытием по настоящему изобретению (см. Пример 2). Пластинка из оксида алюминия (1) имеет

10 очень равномерную толщину и окружена слоем  $\text{SiO}_2$  (2) (покрытие А, светлое) и слоем оксида железа (3) (покрытие В, темное).

Фиг. 2 демонстрирует различные изображения пластинки из оксида алюминия с покрытием по настоящему изобретению согласно Примеру 4, полученные посредством ТЕМ, дополненной энергодисперсионным рентгеновским анализом (EDX; от англ.: energy-dispersive X-ray analysis; также называемый энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, EDS; от англ.: energie-dispersive X-ray spectroscopy). Видны (сверху вниз)

15 сканы алюминия, кремния, железа и кислорода. Отчетливо видно, что кислород присутствует и в слое алюминия.

Фиг. 3 демонстрирует полученные посредством микроскопии в проходящем свете изображения пигмента ( $\text{Al-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), обработанного при температурах, равных  $400^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$ . Отчетливо видно, что за счет термической обработки при более высокой температуре возникает прозрачность.

20

#### ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Приведенные ниже примеры служат для дальнейшего пояснения настоящего изобретения, но никоим образом не ограничивают его.

25

##### Пример 1

Тонкие алюминиевые пластинки с покрытием из  $\text{SiO}_2$  (50 нм) и оксида железа (110 нм)

30 Вначале на 10 г алюминиевых пластинок (толщина ( $t_{50}$ ) в диапазоне от 10 нм до 20 нм,  $d_{50}=15$  мкм) золь-гель способом с использованием тетраэтилортосиликата (ТЕОС) нанесли покрытие из 60 г  $\text{SiO}_2$ . В круглодонной колбе с обратным холодильником и мешалкой к этим алюминиевым пластинкам добавили 500 мл деионизированной воды и при перемешивании нагрели до  $75^\circ\text{C}$ . Значение рН довели до 3,2 посредством

35 добавления 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . К реакционной смеси добавили 700 г 40%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ , причем значение рН поддерживали по существу постоянным и равным 3,2 посредством одновременного добавления 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . После добавления всего раствора  $\text{FeCl}_3$  смесь перемешивали в течение еще 15 минут, чтобы

40 обеспечить полное осаждение. Затем значение рН посредством добавления по каплям 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$  в течение 30 минут повысили до 7,0. После перемешивания в течение следующих 30 минут пигмент с покрытием отделили от надосадочного раствора посредством фильтрации и промывали его до тех пор, пока полностью не удалили соль.

45 Полученные алюминиевые пластинки с покрытием прокаливали в течение 290 минут, повысив температуру примерно до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева, равной  $2^\circ\text{C}/\text{минуту}$ , и просеяли через сито (с размером ячейки, равным 32 мкм). Полученный продукт подвергли оценке его цветовых характеристик.

### Пример 2

Тонкие алюминиевые пластинки с покрытием из  $\text{SiO}_2$  (50 нм) и оксида железа (100 нм)

5 Вначале на 10 г алюминиевых пластинок (толщина ( $t_{50}$ ) в диапазоне от 10 нм до 20 нм,  $d_{50}=15$  мкм) золь-гель способом с использованием тетраэтилортосиликата (TEOS) нанесли покрытие из 60 г  $\text{SiO}_2$ . В круглодонной колбе с обратным холодильником и мешалкой к этим алюминиевым пластинкам добавили 500 мл деионизированной воды и при перемешивании нагрели до  $75^\circ\text{C}$ . Значение pH довели до 3,2 посредством  
 10 добавления 10%-ного раствора NaOH. К реакционной смеси добавили 650 г 40%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ , причем значение pH поддерживали по существу постоянным и равным 3,2 посредством одновременного добавления 10%-ного раствора NaOH. После добавления всего раствора  $\text{FeCl}_3$  смесь перемешивали в течение еще 15 минут, чтобы  
 15 обеспечить полное осаждение. Затем значение pH посредством добавления по каплям 10%-ного раствора NaOH. в течение 30 минут повысили до 7,0. После перемешивания в течение следующих 30 минут пигмент с покрытием отделили от надосадочного раствора посредством фильтрации и промывали его до тех пор, пока полностью не удалили соль.

20 Полученные алюминиевые пластинки с покрытием прокаливали в течение 290 минут, повысив температуру примерно до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева, равной  $2^\circ\text{C}/\text{минуту}$ , и просеяли через сито (с размером ячейки, равным 32 мкм). Полученный продукт подвергли оценке его цветовых характеристик.

### Пример 3

25 Тонкие алюминиевые пластинки с покрытием из  $\text{SiO}_2$  (15 нм) и оксида железа (100 нм)

Вначале на 10 г алюминиевых пластинок (толщина ( $t_{50}$ ) в диапазоне от 20 нм до 30 нм,  $d_{50}=20$  мкм) золь-гель способом с использованием тетраэтилортосиликата (TEOS) нанесли покрытие из 10 г  $\text{SiO}_2$ . В круглодонной колбе с обратным холодильником и  
 30 мешалкой к этим алюминиевым пластинкам добавили 500 мл деионизированной воды и при перемешивании нагрели до  $75^\circ\text{C}$ . Значение pH довели до 3,2 посредством добавления 10%-ного раствора NaOH. К реакционной смеси добавили 400 г 40%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ , причем значение pH поддерживали по существу постоянным и равным  
 35 3,2 посредством одновременного добавления 10%-ного раствора NaOH. После добавления всего раствора  $\text{FeCl}_3$  смесь перемешивали в течение еще 15 минут, чтобы обеспечить полное осаждение. Затем значение pH посредством добавления по каплям 10%-ного раствора NaOH. в течение 30 минут повысили до 7,0. После перемешивания в течение следующих 30 минут пигмент с покрытием отделили от надосадочного  
 40 раствора посредством фильтрации и промывали его до тех пор, пока полностью не удалили соль.

Полученные алюминиевые пластинки с покрытием прокаливали в течение 290 минут, повысив температуру примерно до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева, равной  $2^\circ\text{C}/\text{минуту}$ , и просеяли через сито (с размером ячейки, равным 32 мкм). Полученный продукт  
 45 подвергли оценке его цветовых характеристик.

### Пример 4

Тонкие алюминиевые пластинки с покрытием из  $\text{SiO}_2$  (25 нм) и оксида железа (110 нм)

Вначале на 10 г алюминиевых пластинок (толщина ( $t_{50}$ ) в диапазоне от 10 нм до 20 нм,  $d_{50}=15$  мкм) золь-гель способом с использованием тетраэтилортосиликата (TEOS) нанесли покрытие из 30 г  $\text{SiO}_2$ . В круглодонной колбе с обратным холодильником и мешалкой к этим алюминиевым пластинкам добавили 500 мл деионизированной воды и при перемешивании нагрели до  $75^\circ\text{C}$ . Значение рН довели до 3,2 посредством добавления 10%-ного раствора NaOH. К реакционной смеси добавили 750 г 40%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ , причем значение рН поддерживали по существу постоянным и равным 3,2 посредством одновременного добавления 10%-ного раствора NaOH. После добавления всего раствора  $\text{FeCl}_3$  смесь перемешивали в течение еще 15 минут, чтобы обеспечить полное осаждение. Затем значение рН посредством добавления по каплям 10%-ного раствора NaOH, в течение 30 минут повысили до 7,0. После перемешивания в течение следующих 30 минут пигмент с покрытием отделили от надосадочного раствора посредством фильтрации и промывали его до тех пор, пока полностью не удалили соль.

Полученные алюминиевые пластинки с покрытием прокаливали в течение 290 минут, повысив температуру примерно до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева, равной  $2^\circ\text{C}/\text{минуту}$ , и просеяли через сито (с размером ячейки, равным 32 мкм). На Фиг. 3 представлены соответствующие ТЕМ-изображения, дополненные EDX-анализом, которые свидетельствуют, что металлическая алюминиевая пластинка субстрата была полностью оксидирована.

#### Пример 5

Тонкие алюминиевые пластинки с покрытием из диоксида титана

Вначале на 10 г алюминиевых пластинок (толщина в диапазоне от 14 нм до 18 нм,  $d_{50}=14$  мкм) золь-гель способом с использованием тетраэтилортосиликата (TEOS) нанесли покрытие из 60 г  $\text{SiO}_2$ .

Затем с использованием  $\text{TiOCl}$  в 500 мл воды при перемешивании при рН 2,0 и температуре  $75^\circ\text{C}$  нанесли 163 г диоксида титана. После реакции значение рН повысили до 5,5. Полученные таким образом алюминиевые хлопья с покрытием отфильтровали и тщательно промыли и высушили при  $120^\circ\text{C}$ .

Затем алюминиевые хлопья с покрытием нагрели до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{минуту}$ . После охлаждения готовый пигмент просеяли через сито с ячейками, равными 25 мкм, и затем провели колористические испытания.

#### Пример 6

Колористические испытания

Для колористического испытания приготовили лак с концентрацией пигмента, равной 12 масс. % (в случае цветных перламутровых пигментов согласно Примеру 1 и Примеру 4 - см. Таблицы 1 и 2) или 6 масс. % (в случае прозрачных перламутровых пигментов согласно Примеру 5 - см. Таблицу 3) в пересчете на массу связующего. С помощью ракля нанесли покрытие на черную пластину с толщиной слоя, равной 12 мкм. Данные о цветности получили с использованием многоугольного спектрофотометра ВУК-мас производства компании ВУК Additives & Instruments.

Для сравнения использовали коммерческие пигменты производства компании Merck (Iriodin<sup>®</sup> 502 Rotbraun) и компании BASF (Mearlin<sup>®</sup> Exterior CFS Super Copper 3503Z), при этом речь идет о перламутровых пигментах с неорганическим субстратом на основе мерцающей слюды (Mica Glimmer).

При этом сравнили перламутровые пигменты при почти одинаковом угле наблюдения интерференционной окраски и сопоставили значения (см. Таблицы 1 и 2). Решающее

значение при этом имеют значения интенсивности интерференционной окраски (C), в случае цветных перламутровых пигментов также имеют значение интенсивность цвета и кроющая способность, выраженная как значение  $\Delta E$ .

В Таблице 1 приведены результаты для цветных перламутровых пигментов, при этом перламутровые пигменты по настоящему изобретению из Примера 1 сравнили с пигментом Mearlin<sup>®</sup> Exterior CFS Super Copper 3503Z производства компании BASF.

В Таблице 2 приведены результаты для цветных перламутровых пигментов, при этом перламутровые пигменты по настоящему изобретению из Примера 4 сравнили с пигментом Iriodin<sup>®</sup> 502 Rotbraun (красно-коричневым) производства

компании Merck и пигментом Mearlin<sup>®</sup> Exterior CFS Super Copper 3503Z производства компании BASF.

Таблица 1: Оранжевые пигменты

№	L*	a*	b*	C	L*	a*	b*	C	$\Delta E$
	45°/15°	45°/15°	45°/15°	45°/15°	45°/45°	45°/45°	45°/45°	45°/45°	45°
1	80,8	80,8	61,4	81,7	25,1	27,8	28,5	39,8	18,2
Mearlin <sup>®</sup> 3503Z	90,7	43,9	37,6	57,8	23,2	20,0	20,1	28,4	24,0

Таблица 2: Оранжево-красные пигменты

№	L*	a*	b*	C	L*	a*	b*	C	$\Delta E$
	45°/15°	45°/15°	45°/15°	45°/15°	45°/45°	45°/45°	45°/45°	45°/45°	45°
4	89,9	58,0	72,0	92,4	29,1	28,9	36,8	46,7	7,7
Iriodin <sup>®</sup> 502	92,0	92,0	47,9	66,1	21,8	20,2	21,0	29,1	27,0

Из Таблиц 1 и 2 очевидно, что перламутровые пигменты по настоящему изобретению по сравнению с коммерческими пигментами при сопоставимых углах наблюдения интерференционной окраски демонстрируют заметно более высокие значения интенсивности цвета.

В частности, интенсивность цвета цветного пигмента (45°/45°) из Примера 1 заметно выше, чем интенсивность цвета коммерческого пигмента Mearlin<sup>®</sup> 3503Z. Также улучшена интерференционная окраска (C45°/15°) пигмента из Примера 1 по сравнению с пигментом Mearlin<sup>®</sup> 3503Z.

При сравнении Примера 4 с Iriodin<sup>®</sup> 502 также обнаруживается заметное улучшение интенсивности цвета цветного пигмента (45°/45°) и интерференционной окраски (C45°/15°).

Кроме того, значения, приведенные в Таблицах 1 и 2, свидетельствуют о том, что перламутровые пигменты по настоящему изобретению в случае цветных пигментов имеют особенно малое цветовое различие  $\Delta E$  и поэтому особенно высокую кроющую способность.

### (57) Формула изобретения

1. Способ получения полупрозрачных перламутровых пигментов, характеризующихся значением цветового различия покрытий на белой и черной основе  $\Delta E$ , измеренным согласно стандарту DIN 55987, в диапазоне  $1 < \Delta E < 50$ , включающий стадии:

получения монолитно сформированных металлических пластинок субстрата со средней толщиной, лежащей в диапазоне от 1 до 40 нм, и форм-фактором, выраженным как отношение среднего размера  $d_{50}$  пластинок субстрата без покрытия, лежащего в

диапазоне от 2 до 200 мкм, к средней толщине, равным по меньшей мере 80,

нанесения на металлические пластинки субстрата окружающего их прозрачного покрытия А, состоящего из по меньшей мере одного покрытия, состоящего из по меньшей мере одного низкопреломляющего оксида металла и/или гидрата оксида металла, выбранного из (ди)оксида кремния, гидрата оксида кремния, оксида алюминия, гидрата оксида алюминия, оксида церия, оксида олова и их смесей, который имеет показатель преломления менее 1,8,

нанесения на металлические пластинки субстрата с нанесенным таким образом покрытием по меньшей мере одного интерференционного слоя в форме покрытия В, состоящего из по меньшей мере одного высокопреломляющего оксида металла, который имеет показатель преломления, равный по меньшей мере 1,8,

причем стадии нанесения покрытий осуществляют посредством гидролитического разложения одного или более органических соединений металлов и/или посредством осаждения одной или более растворенных солей металлов, и

затем осуществляют прокаливание пластинок субстрата с нанесенными таким образом покрытиями при температуре, лежащей в диапазоне от 550 до 1200°C, предпочтительно - в диапазоне от 600 до 1200°C, в течение периода времени, лежащего в диапазоне от 4 до 12 ч, за счет чего металлическая пластинка субстрата преобразуется в соответствующий оксид металла,

причем металлические пластинки субстрата состоят из алюминия, который в процессе прокаливания полностью преобразуется в оксид алюминия.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что перед стадией прокаливания массовое отношение  $\alpha$  кислорода, который не связан с алюминием, к алюминию в пластинках субстрата с покрытием равно по меньшей мере 3.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что покрытие В состоит из высокопреломляющего оксида металла, выбранного из по меньшей мере одного из оксида железа(III), оксида кобальта(II), оксида хрома(III), оксида никеля(II), оксида меди(II), оксида ванадия(V), оксида титана(III), диоксида титана, оксида сурьмы(III), оксида цинка(II) и/или диоксида циркония.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что используемые металлические пластинки субстрата имеют среднюю толщину, равную 25 нм или менее.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что металлические пластинки субстрата имеют средний размер  $d_{50}$ , лежащий в диапазоне от 5 до 100 мкм.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что средняя толщина покрытия А лежит в диапазоне от 5 до 50 нм или превышает 50 нм.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что средняя толщина покрытия В лежит в диапазоне от 1 до 250 нм.

8. Способ по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что он дополнительно включает стадию получения на покрытии В дополнительного покрытия С, выбранного из оксидов металлов, гидратов оксидов металлов и/или органических силановых соединений.

9. Полупрозрачные перламутровые пигменты, характеризующиеся значением цветового различия покрытий на белой и черной основе  $\Delta E$ , измеренным согласно стандарту DIN 55987, в диапазоне  $1 < \Delta E < 50$ , полученные способом по любому из пп. 1-8, содержащие:

монокристаллические сформированные пластинки субстрата из оксида металла со средней толщиной, лежащей в диапазоне от 1 до 40 нм, и форм-фактором, выраженным как отношение среднего размера  $d_{50}$  пластинок субстрата без покрытия, лежащего в диапазоне от 2 до 200 мкм, к средней толщине, равным по меньшей мере 80, которые

полностью окружены по меньшей мере одним прозрачным покрытием А, состоящим из по меньшей мере одного низкопреломляющего оксида металла и/или гидрата оксида металла, выбранного из (ди)оксида кремния, гидрата оксида кремния, оксида алюминия, гидрата оксида алюминия, оксида церия, оксида олова и их смесей, который имеет

5 показатель преломления менее 1,8, и

по меньшей мере один интерференционный слой в форме покрытия В, состоящего из по меньшей мере одного высокопреломляющего оксида металла, который имеет показатель преломления, равный по меньшей мере 1,8,

причем пластинки субстрата состоят из  $Al_2O_3$ .

10 10. Перламутровые пигменты по п. 9, отличающиеся тем, что пластинки субстрата имеют среднюю толщину, равную 25 нм или менее.

11. Перламутровые пигменты по п. 9 или 10, отличающиеся тем, что средняя толщина покрытия А лежит в диапазоне от 5 до 50 нм или превышает 50 нм.

15 12. Применение перламутровых пигментов по любому из пп. 9-11 для тонирования лаков, печатных красок, чернил, полимерных материалов, стекол, керамических изделий и композиций декоративной косметики.

20

25

30

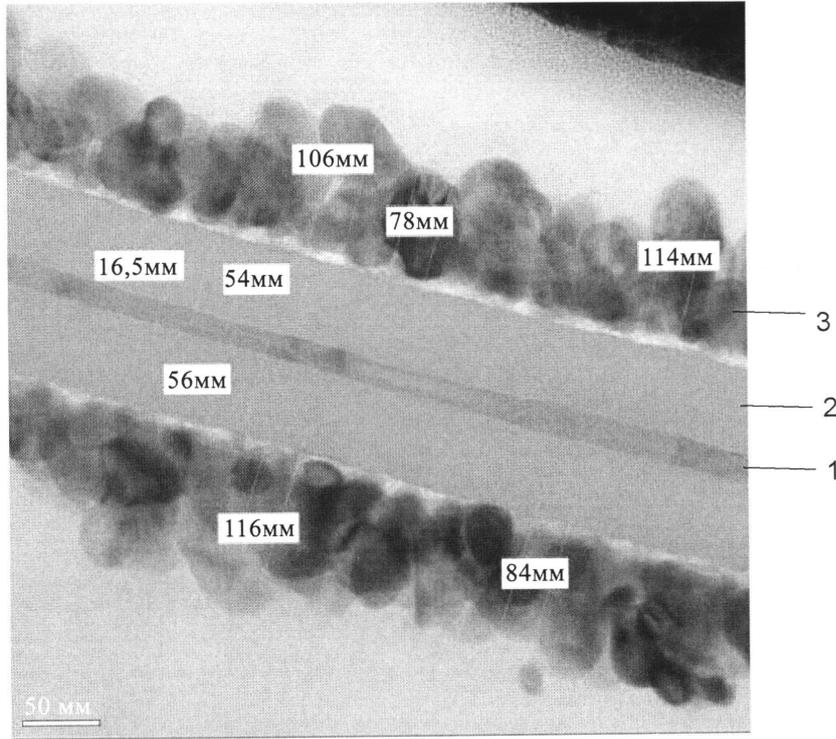
35

40

45

1

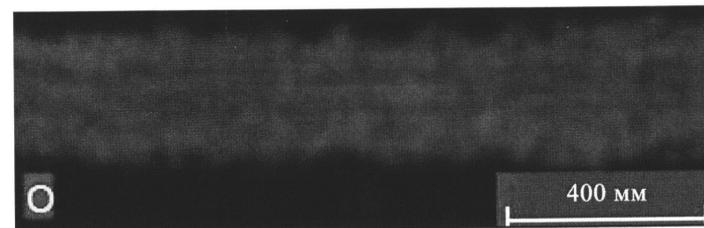
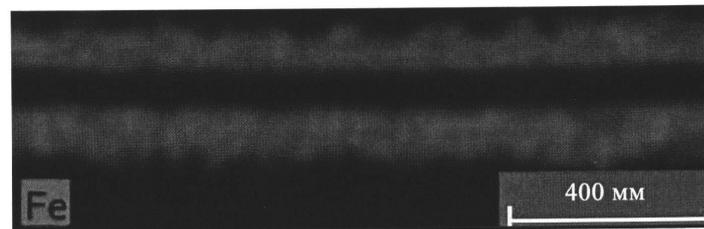
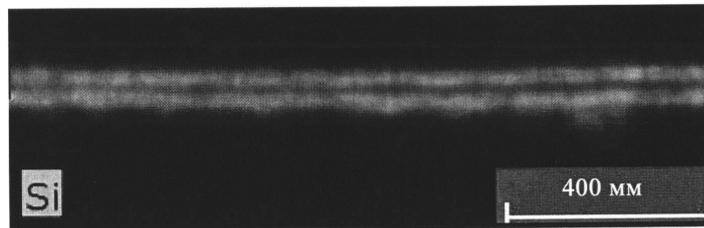
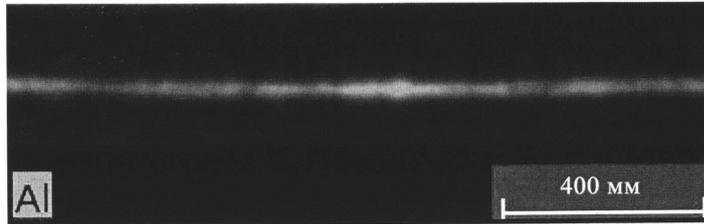
1



ФИГ. 1

2

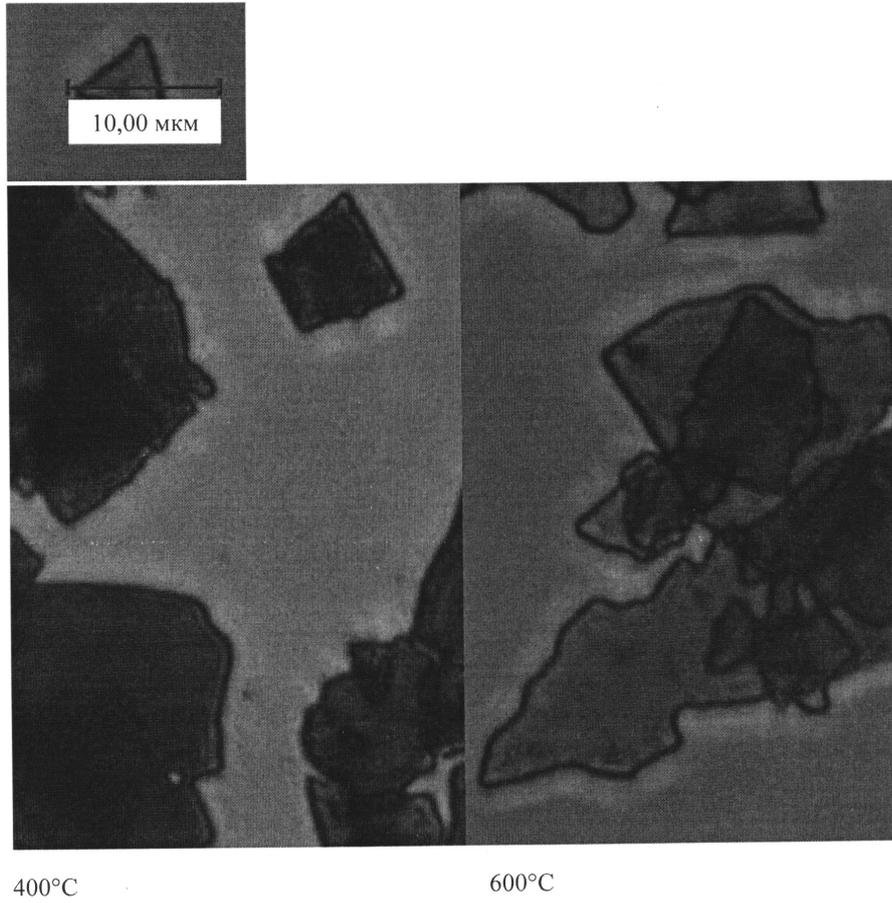
2



ФИГ. 2

3

3



**ФИГ. 3**