



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006101872/04, 24.06.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.06.2004(30) Конвенционный приоритет:
24.06.2003 US 60/482,167

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2006

(45) Опубликовано: 27.10.2008 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6387997 B1, 14.05.2002. WO 0214391
A2, 21.02.2002. US 6416818 B1, 09.07.2002. US
20020149002 A1, 17.10.2002. SU 1616927 A1,
30.12.1990.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
24.01.2006(86) Заявка РСТ:
US 2004/020412 (24.06.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/000914 (06.01.2005)Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", Н.Н.Высоцкой

(72) Автор(ы):

ФАЛЕР Деннис Л. (US),
КУЛФАН Энтони Д. (US),
О`ДВАЙЕР Джеймс Б. (US),
ДЕКЕР Элдон Л. (US),
ВУДВОРТ Брайан Э. (US),
РАРДОН Лори С. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК. (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ, ВОДНАЯ ДИСПЕРСИЯ МИКРОЧАСТИЦ,
ВКЛЮЧАЮЩИХ ФАЗУ НАНОЧАСТИЦ, И СОДЕРЖАЩИЕ ИХ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к водной дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы, к способам получения дисперсии и к композициям, содержащим дисперсии. Техническая задача - разработка эффективного способа получения стабильной дисперсии композитных микрочастиц, подходящих для использования в композициях для нанесения покрытий, при этом мономеры и/или полимеры и при необходимости инициатор примешивали бы непосредственно к наночастицам, а из смеси формировали бы частицы, не прибегая к эмульсионной полимеризации. Предложено получение дисперсии в результате (а) получения множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нанометрам

либо менее; (b) примешивания наночастиц к смеси одного или более полимеризуемых этиленоненасыщенных мономеров с одним или более полимерами, характеризующимися средним молекулярным весом от 1000 до 20000 с получением смеси; (c) воздействия на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии либо органического растворителя, либо водной среды с формированием из смеси микрочастиц; и (d) полимеризации этиленоненасыщенных мономеров в условиях проведения свободно-радикальной полимеризации. Предложена также стабильная водная дисперсия микрочастиц и варианты ее использования в композициях для нанесения покрытий. 8 н. и 64 з.п. ф-лы, 6 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 2/44 (2006.01)*C08F 2/16* (2006.01)*C08F 292/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006101872/04, 24.06.2004**(24) Effective date for property rights: **24.06.2004**(30) Priority:
24.06.2003 US 60/482,167(43) Application published: **27.06.2006**(45) Date of publication: **27.10.2008 Bull. 30**(85) Commencement of national phase: **24.01.2006**(86) PCT application:
US 2004/020412 (24.06.2004)(87) PCT publication:
WO 2005/000914 (06.01.2005)Mail address:
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", N.N.Vysotskoj**

(72) Inventor(s):

**FALER Dennis L. (US),
KULFAN Ehntoni D. (US),
O`DVAJER Dzhejms B. (US),
DEKER Ehldon L. (US),
VUDVORT Brajan Eh. (US),
RARDON Lori S. (US)**

(73) Proprietor(s):

PPG INDASTRIZ OGAJO, INK. (US)**(54) METHOD OF WATER DISPERSION PREPARATION, WATER DISPERSION OF MICROPARTICLES, WHICH INCLUDE PHASE OF NANOPARTICLES, AND COMPOSITIONS THAT CONTAIN THEM FOR APPLICATION OF COATS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: dispersion preparation is suggested as a result of (a) preparation of multiple nanoparticles that are characterised with average size of particles equal to 300 nanometers or less; (b) addition of nanoparticles to the mixture of one or more polymerised ethylene-nonsaturated monomers with one or more polymers that are characterised with average molecular weight from 1,000 to 20,000 with preparation of mixture; (c) effect of high shear stresses to the mentioned mixture in the presence of either organic

dissolvent or water medium with formation from mixture of microparticles; and (d) polymerisation of ethylene-nonsaturated monomers under conditions of free-radical polymerisation. Stable water dispersion of microparticles is also suggested as well as variants of its application in compositions for application of coats.

EFFECT: development of efficient method of production of stable dispersion of composite microparticles for usage in compositions for application of coats.

72 cl, 6 tbl, 11 ex

Текст описания приведен в факсимильном виде.

Перекрестная ссылка на родственные заявки

5 Данная заявка заявляет преимущество приоритета предварительной патентной заявки США с регистрационным номером 60/482167, поданной 24 июня 2003 года. Кроме того, данная заявка соотносится с патентными заявками США с регистрационными номерами _____ и _____, поданными одновременно с настоящей заявкой.

Область техники, к которой относится изобретение

15 Настоящее изобретение относится к водным дисперсиям микрочастиц, включающих фазу полимера и фазу наночастиц, и к использованию таких дисперсий в композициях для нанесения покрытий.

Уровень техники

20 Композиции для нанесения покрытий обычно содержат красители, а также частицы пигментных наполнителей, диспергированные в системе смолообразного связующего для получения соответствующей окраски и/или эксплуатационных характеристик покрытия. Частицы пигмента имеют тенденцию к демонстрации сильного сродства друг к другу, и, если они не будут разделены, например, при использовании какого-либо другого материала, то они продемонстрируют тенденцию к комкованию с образованием агломератов.

30 Обычно данные частицы красителя и/или наполнителя диспергируют в смолообразных размолотых носителях и необязательно диспергаторах в результате размальывания либо истирания с применением методик, использующих большие напряжения сдвига, для разрушения частиц пигмента. Пигменты и наполнители обычно состоят из твердых кристаллических частиц с диаметрами в диапазоне от приблизительно 0,02 до 2 микронов (то есть, от 20 до 2000 нанометров). «Наночастицы» пигментов и 40 материалов наполнителей обычно характеризуются средним размером частиц, равным 300 нанометрам либо менее, а обычно характеризуются средним размером частиц, равным 100 нанометрам либо менее. Агломерирование представляет собой серьезную проблему для наночастиц пигментов и материалов наполнителей (таких как технический углерод), 45

50

поскольку данные наночастицы характеризуются относительно большой площадью удельной поверхности. Таким образом, приемлемая дисперсия наночастиц таких материалов обычно требует наличия чрезмерного количества смолообразного размолотого носителя и/или диспергатора для осуществления деагломерирования и предотвращения последующего реагломерирования наночастиц материала.

Однако присутствие таких высоких уровней содержания смолообразных размолотых носителей и диспергаторов в конечных композициях для нанесения покрытия может оказаться вредным для получающегося в результате покрытия. Например, высокие уровни содержания диспергаторов, которые обычно имеют гидрофильные функциональные группы, такие как группы карбоновой кислоты и гидроксильные группы, как известно, вносят свой вклад в чувствительность получающегося в результате покрытия к действию воды. Кроме того, некоторые смолообразные размолотые носители, например, акриловые размолотые носители, могут оказывать негативное влияние на эксплуатационные характеристики покрытия, такие как стойкость к расщеплению и гибкость.

Обычно используемые частицы и агломераты пигментов могут характеризоваться средними размерами частиц, достаточно большими для рассеивания видимого света, тем самым, делая покрытия мутными и тусклыми. В противоположность этому, пигменты в виде наночастиц в общем случае позволяют получить более интенсивную, более яркую окраску даже и тогда, когда для получения промежуточных окрасок перемешивают наночастицы различных пигментов.

На современном уровне известны системы полимерных микрокапсул, наполненных неорганическим пигментом, полученные из опалесцирующих частиц пигмента, по существу состоящих из дискретных, по существу сферических микрокапсул, каждая из которых имеет твердую полимерную оболочку и твердое полимерное ядро. Дискретные частицы неорганического пигмента диспергируют в полимерном ядре микрокапсул. Материалы ядра и оболочки образованы из различных веществ. Такие микрокапсулы, наполненные неорганическим пигментом, в результате варьирования размера микрокапсул придают субстрату высокую степень непрозрачности и предварительно определенную степень блеска. Микрокапсулы являются в особенности подходящими для придания непрозрачности бумажным субстратам.

На современном уровне техники также известны композиции удаляемой краски, содержащие дисперсию твердых частиц, включающих частицы красителя, инкапсулированные в нерастворимом в воде полимере. Такие частицы получают в результате проведения эмульсионной полимеризации полимеризуемых мономеров в

присутствии твердых частиц красителя. Поскольку в данных композициях краски частицы красителя инкапсулируют в полимере, предполагается, что у частиц будет иметься мало возможностей для выделения из полимера и миграции в пористый субстрат.

5 Известны композиции краски, которые являются подходящими для проведения печати с использованием струйных печатающих устройств. Такие композиции содержат краситель (то есть, либо красящее вещество, либо пигмент) и полимер, защищающий
10 краситель, где полимер в своей молекулярной цепи имеет центры, обладающие функцией поглощения ультрафиолетового излучения и/или фотостабилизирующим действием, воду и растворимый в воде органический растворитель.

15 Кроме того, на современном уровне техники известны частицы композита краситель-полимер, включающие фазу красителя и фазу полимера, где фазу полимера получают из полимеризуемых мономеров при нахождении красителя «по месту» с использованием способов проведения эмульсионной полимеризации. В таких способах к
20 смеси красителя непрерывно добавляют смесь мономера и формируют частицы композита полимер-краситель (то есть, полимер и краситель превращают в частицы) в результате реализации данного непрерывного способа проведения эмульсионной полимеризации. Способ приводит к получению дисперсии частиц композитного красителя, которая
25 является стабильной, что определяют исходя из того, что частицы не флокулируют в течение вплоть до 20 минут тогда, когда дисперсию добавляют к ацетону при концентрации 1 мас. %. Такие дисперсии частиц композита краситель-полимер являются
30 подходящими для использования в качестве композиций для струйной печати, и они предназначаются для придания свойств, улучшенных в сопоставлении со свойствами, получаемыми в периодических способах.

35 Для всех описанных выше частиц краситель-полимер требуется, чтобы краситель, например, пигмент, перед получением частиц красителя был бы измельчен до субмикронного размера, обычно в результате размалывания совместно с диспергатором пигмента в воде и/или растворителе. Кроме того, композитные частицы получают при
40 использовании самого способа полимеризации, то есть, в результате непрерывного добавления к красителю мономера в условиях проведения полимеризации, или же в альтернативном варианте в результате простого нанесения покрытия на частицы
45 красителя/их инкапсулирования при использовании полимера. Было бы желательно создать эффективный способ получения стабильной дисперсии композитных микрочастиц, подходящих для использования в композициях для нанесения покрытий, при этом мономеры и/или полимеры и при необходимости инициатор применяли бы
50 непосредственно к наночастицам, а из смеси формировали бы частицы по способу,

отличному от проведения эмульсионной полимеризации, и после этого ее необязательно подвергали бы воздействию условий проведения радикальной полимеризации. Также было бы желательно создать способ получения водной дисперсии композитных микрочастиц, в котором не требовалось бы использования количества гидрофильного диспергатора, достаточного для придания любым композициям для нанесения покрытий, содержащим такие микрочастицы, нежелательной чувствительности к действию воды.

Краткое изложение изобретения

В одном варианте реализации настоящее изобретение относится к стабильной водной дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы. Дисперсию получают в результате (а) получения множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нанометрам либо менее; (b) примешивания, необязательно в присутствии водной среды, наночастиц к (1) одному либо нескольким полимеризуемым мономерам с ненасыщенностью этиленового типа; и/или (2) смеси между одним либо несколькими полимеризуемыми ненасыщенными мономерами и одним либо несколькими полимерами; и/или (3) одному либо нескольким полимерам с получением смеси; (с) воздействия на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с формированием из смеси микрочастиц; и (d) необязательно полимеризации этиленоненасыщенных мономеров в условиях проведения свободно-радикальной полимеризации.

В альтернативном варианте реализации настоящее изобретение относится к способу получения стабильной водной дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы, и к стабильной водной дисперсии, полученной по данному способу, где способ включает стадии (а) получения множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нанометрам либо менее; (b) примешивания в присутствии органического растворителя наночастиц к одному либо нескольким содержащим растворитель, диспергируемым в воде полимерам; (с) воздействия на смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с получением композитных микрочастиц, диспергированных в водной среде, при этом композитные микрочастицы включают первую фазу, содержащую один либо несколько полимеров и, необязательно, органический растворитель, и вторую фазу, содержащую наночастицы.

В дополнительных вариантах реализации настоящее изобретение относится к композициям для нанесения покрытий, содержащим ранее упомянутые водные дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы. Дисперсии получают по ранее описанным способам.

Подробное описание изобретения

В отличие от рабочих примеров либо случаев, для которых будет указано другое, все числа, выражающие количества ингредиентов, условия проведения реакций и тому подобное, используемые в описании изобретения и формуле изобретения, необходимо понимать как во всех случаях модифицированные термином «приблизительно». В соответствии с этим, если только не будет указано противоположного, численные параметры, приведенные в следующих далее описании изобретения и приложенной формуле изобретения, представляют собой приближенные величины, которые могут варьироваться в зависимости от желательных свойств, получаемых при использовании настоящего изобретения. В самом крайнем случае и не в порядке попытки ограничения приложения доктрины эквивалентов к объему притязаний формулы изобретения, каждый численный параметр необходимо, по меньшей мере, воспринимать в свете количества приведенных значащих цифр и с учетом использования обычных методик округления.

Несмотря на то, что численные диапазоны и параметры, устанавливающие широкий объем притязаний изобретения, являются приближенными величинами, численные величины, приведенные в конкретных примерах, представлены по возможности наиболее точно. Однако, любым численным величинам по самой их природе внутренне присуще включение определенных погрешностей, с неизбежностью возникающих в результате наличия стандартного отклонения, обнаруживаемого при их измерениях в соответствующих испытаниях.

Кроме того, необходимо понимать, что любой численный диапазон, упомянутый в настоящем документе, предполагает включение всех поддиапазонов, входящих в него. Например, диапазон «от 1 до 10» предполагает включение всех поддиапазонов в пределах диапазона от (и с включением) указанной минимальной величины 1 до указанной максимальной величины 10, то есть, включающих минимальное значение, равное либо большее 1, и максимальное значение, равное либо меньшее 10.

Как уже упоминалось ранее, в одном варианте реализации настоящее изобретение относится к способу получения стабильной водной дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы, и к стабильной водной дисперсии микрочастиц, полученной по данному способу. Способ включает стадии (а) получения множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нанометрам либо менее, (b) примешивания, необязательно в присутствии водной среды, упомянутых наночастиц к (1) одному либо нескольким полимеризуемым этиленоненасыщенным мономерам с ненасыщенностью этиленового типа; и/или (2) смеси между одним либо несколькими полимеризуемыми ненасыщенными мономерами и одним либо несколькими полимерами;

и/или (3) одному либо нескольким полимерам с получением смеси; (с) воздействия на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с формированием из смеси микрочастиц; и (d) необязательно полимеризации этиленоненасыщенных мономеров в условиях проведения свободно-радикальной полимеризации.

Наночастицы, подходящие для использования в настоящем изобретении, могут включать любые известные на современном уровне техники неорганические, органические либо неорганические/органические гибридные материалы нанометровых размеров.

В одном варианте реализации, где у частиц средний размер частиц превышает 0,05 микрона (то есть, превышает 50 нанометров), средний размер частиц можно измерить в соответствии с известными методиками использования рассеяния лазерного излучения. Например, средний размер частиц для таких частиц измеряют при использовании прибора для определения размера частиц при использовании дифракции лазерного излучения Horiba Model LA 900, который использует гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм для измерения размера частиц и предполагает наличие у частиц сферической формы, то есть, «размер частиц» относится к наименьшей сфере, которая будет полностью охватывать частицу.

В одном варианте реализации настоящего изобретения, где размер частиц является меньшим либо равным одному микрону (то есть, меньшим 1000 нанометров), средний размер частиц можно определить в результате проведения визуального исследования электронной микрофотографии, представляющей собой изображение, получаемое по методу просвечивающей электронной микроскопии («ПЭМ»), измерения диаметра частиц на изображении и вычисления среднего размера частиц, основываясь на увеличении изображения, получаемого по методу ПЭМ. Специалист в соответствующей области будет понимать то, как получить такое изображение, получаемое по методу ПЭМ, и описание одного такого метода приводится в примерах, представленных далее. В одном не ограничивающем варианте реализации настоящего изобретения изображение, получаемое по методу ПЭМ, получали при увеличении 105000X, а пересчетный множитель получали в результате деления увеличения на 1000. После проведения визуального исследования измеряли диаметр частиц в миллиметрах, и результаты измерений переводили в нанометры при использовании пересчетного множителя. Диаметр частицы соответствует сфере с наименьшим диаметром, которая будет полностью охватывать частицу.

Форму (либо морфологию) частиц можно варьировать в зависимости от конкретного варианта реализации настоящего изобретения настоящего изобретения и предполагаемого варианта их использования. Например, в общем случае можно использовать сферические морфологии (такие как в случае твердых гранул, микрогранул либо полых сфер), а также частицы, которые являются кубическими, пластинчатыми либо иглообразными (удлиненными либо волокнообразными). В дополнение к этому, частицы могут обладать внутренней структурой, которая является пустотелой пористой либо не имеющей пустот или же представляет собой комбинацию из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов, например, пустотелая сердцевина при наличии пористых либо сплошных стенок. Для получения дополнительной информации в отношении характеристик подходящих частиц обратитесь к работе Н. Katz et al. (Ed.), Handbook of Fillers and Plastics (1987) at pages 9-10, которые, таким образом, конкретно включаются в настоящий документ для справки.

Специалист в соответствующей области должен понимать, что в зависимости от желательных свойств и характеристик получающихся в результате дисперсии и/или композиций для нанесения покрытий, содержащих дисперсии настоящего изобретения, (например, твердости, стойкости к царапанию, стабильности либо окраски нанесенного покрытия) в способе настоящего изобретения возможно использование смесей одного либо нескольких типов частиц, характеризующихся различающимися средними размерами частиц.

Наночастицы могут быть полученными из материалов, выбираемых из полимерных и неполимерных неорганических материалов, полимерных и неполимерных органических материалов, композитных материалов и смесей из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов. В соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «полученный из» соответствует открытой, то есть, «включающей», формулировке пункта формулы изобретения. Как таковой он предполагает, что композиция, «полученная из» перечня перечисленных компонентов, представляет собой композицию, включающую, по меньшей мере, данные перечисленные компоненты, и что во время получения композиции она может дополнительно включать и другие, не перечисленные компоненты. В дополнение к этому, в соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «полимер» подразумевает включение олигомеров и без ограничения включает как гомополимеры, так и сополимеры.

В соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «полимерный неорганический материал» обозначает полимерный материал, включающий повторяющееся элементарное звено основной цепи на основе элемента либо элементов,

отличных от углерода. Для получения более подробной информации обратитесь к работе James Mark et al., Inorganic Polymers, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992) at page 5, которая, таким образом, конкретно включается в настоящий документ для справки. Кроме того, в соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «полимерные органические материалы» обозначает синтетические полимерные материалы, полусинтетические полимерные материалы и природные полимерные материалы, из которых все включают повторяющееся элементарное звено основной цепи на основе углерода.

В соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «органический материал» обозначает углеродсодержащие соединения, где углерод обычно связан с самим собой и с водородом, а зачастую также и с другими элементами, и исключает двойные соединения, такие как оксиды углерода, карбиды, дисульфид углерода и тому подобное; такие тройные соединения, как цианиды металлов, карбонилы металлов, фосген, карбонилсульфид и тому подобное; и углеродсодержащие ионные соединения, такие как карбонаты металлов, например, карбонат кальция и карбонат натрия. Смотрите работы R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12th Ed. 1993) at pages 761-762 и M. Silberberg, Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change (1996) at page 586, которые, таким образом, конкретно включаются в настоящий документ для справки.

В соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «неорганический материал» обозначает любой материал, который не является органическим материалом.

В соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «композитный материал» обозначает комбинацию двух либо более, чем двух, различающихся материалов. Частицы, полученные из композитных материалов, в общем случае характеризуются твердостью на своей поверхности, которая отличается от твердости во внутренних областях частицы, расположенных под ее поверхностью. Говоря более конкретно, поверхность частицы можно модифицировать по любому способу, хорошо известному на современном уровне техники, в том числе следующему, но, не ограничиваясь только им: химическое либо физическое изменение характеристик ее поверхности при использовании методик, известных на современном уровне техники.

Например, частица может быть полученной из первичного материала, который будет подвергнут нанесению покрытия, плакированию либо инкапсулированию при использовании одного либо нескольких вторичных материалов с получением композитной частицы, которая будет обладать более мягкой поверхностью. В еще одном альтернативном варианте реализации частицы, получаемые из композитных материалов,

могут быть полученными из первичного материала, который будет подвергнут нанесению покрытия, плакированию либо инкапсулированию при использовании другой формы первичного материала. Для получения более подробной информации в отношении частиц, 5 подходящих для использования в настоящем изобретении, обратитесь к работе G. Wyruch, Handbook of Fillers, 2nd Ed. (1999) at pages 15-202, которые, таким образом, конкретно включаются в настоящий документ для справки.

10 Как уже упоминалось выше, наночастицы, подходящие для использования в способах настоящего изобретения, могут включать любые неорганические материалы нанометровых размеров, известные на современном уровне техники. Подходящие 15 частицы могут быть полученными из керамических материалов, металлических материалов и смесей из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов. Неограничивающие примеры таких керамических материалов могут включать оксиды металлов, смешанные оксиды металлов, нитриды металлов, карбиды металлов, 20 сульфиды металлов, силикаты металлов, бориды металлов, карбонаты металлов и смеси из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов. Конкретным неограничивающим примером нитридов металлов является, например, нитрид бора; конкретным неограничивающим примером оксидов металла является, например, оксид 25 цинка; неограничивающие примеры подходящих смешанных оксидов металлов включают силикаты алюминия и силикаты магния; неограничивающими примерами подходящих сульфидов металлов являются, например, дисульфид молибдена, дисульфид тантала, 30 дисульфид вольфрама и сульфид цинка; неограничивающими подходящими примерами силикатов металлов являются, например, силикаты алюминия и силикаты магния, такие как вермикулит.

35 В одном варианте реализации настоящего изобретения наночастицы включают неорганические наночастицы из материалов, выбираемых из алюминия, бария, висмута, бора, кадмия, кальция, церия, кобальта, меди, железа, лантана, магния, марганца, молибдена, азота, кислорода, фосфора, селена, кремния, серебра, серы, олова, титана, 40 вольфрама, ванадия, иттрия, цинка и циркония, в том числе там, где это будет уместно, из их оксидов, их нитридов, их фосфидов, их фосфатов, их селенидов, их сульфидов, их сульфатов и их смесей. Подходящие неограничивающие примеры вышеперечисленных неорганических микрочастиц могут содержать оксид алюминия, диоксид кремния, 45 диоксид титана, оксид церия, оксид циркония, оксид висмута, оксид магния, оксид железа, силикат алюминия, карбид бора, допированный азотом диоксид титана и селенид кадмия.

50 Наночастицы могут включать, например, ядро по существу из индивидуального неорганического оксида, такого как диоксид кремния в коллоидальной, летучей

пылевидной либо аморфной форме, оксид алюминия либо коллоидальный оксид алюминия, диоксид титана, оксид железа, оксид цезия, оксид иттрия, коллоидальный оксид иттрия, оксид циркония, например, коллоидальный либо аморфный оксид циркония, и смеси из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов; либо из неорганического оксида одного типа, на который наносят органический оксид другого типа.

Неполимерные неорганические материалы, подходящие для использования при получении наночастиц настоящего изобретения, могут включать неорганические материалы, выбираемые из графита, металлов, оксидов, карбидов, нитридов, боридов, сульфидов, силикатов, карбонатов, сульфатов и гидроксидов. Неограничивающим примером подходящего неорганического оксида является оксид цинка. Неограничивающие примеры подходящих неорганических сульфидов включают дисульфид молибдена, дисульфид тантала, дисульфид вольфрама и сульфид цинка. Неограничивающие примеры подходящих неорганических силикатов включают силикаты алюминия и силикаты магния, такие как вермикулит. Неограничивающие примеры подходящих металлов включают молибден, платину, палладий, никель, алюминий, медь, золото, железо, серебро, сплавы и смеси из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов.

В одном варианте реализации настоящего изобретения наночастицы можно выбирать из летучей кремнеземной пыли, аморфного диоксида кремния, коллоидального диоксида кремния, оксида алюминия, коллоидального оксида алюминия, диоксида титана, оксида железа, оксида цезия, оксида иттрия, коллоидального оксида иттрия, оксида циркония, коллоидального оксида циркония и смесей из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов. В еще одном варианте реализации настоящего изобретения наночастицы содержат коллоидальный диоксид кремния. Как уже было описано выше, данные материалы можно подвергать, а можно и не подвергать обработке поверхности. Другие подходящие наночастицы включают поверхностно-модифицированные диоксиды кремния, такие как описанные в патенте США № 5853809 во фрагменте от столбца 6, строки 51 до столбца 8, строки 43, который, таким образом, включается в настоящий документ для справки.

В качестве еще одной альтернативы наночастицы могут быть полученными из первичного материала, который будет подвергнут нанесению покрытия, плакированию либо инкапсулированию с использованием одного либо нескольких вторичных материалов с получением композитного материала, который будет обладать более твердой поверхностью. В альтернативном варианте наночастицы могут быть полученными из

первичного материала, который будет подвергнут нанесению покрытия, плакированию либо инкапсулированию с использованием другой формы первичного материала с получением композитного материала, который будет обладать более твердой поверхностью.

В одном примере и не в порядке ограничения настоящего изобретения неорганическая наночастица, полученная из неорганического материала, такого как карбид кремния либо нитрид алюминия, может быть снабжена нанесенным покрытием из диоксида кремния, карбоната либо наноглины с получением подходящей композитной частицы. В еще одном неограничивающем примере с поверхностью неорганической наночастицы, полученной из неорганического оксида, может вступать во взаимодействие силановый аппрет, имеющий алкильные боковые цепи, с получением подходящей композитной частицы, обладающей «более мягкой» поверхностью. Другие примеры включают плакирование, инкапсулирование либо нанесение покрытий для частиц, полученных из неполимерных либо полимерных материалов, при использовании отличающихся неполимерных либо полимерных материалов. Конкретным неограничивающим примером таких композитных наночастиц является материал DUALITE™, который представляет собой синтетические полимерные частицы с нанесенным покрытием из карбоната кальция, который является коммерчески доступным в компании Pierce and Stevens Corporation из Буффало, Нью-Йорк.

В одном неограничивающем варианте реализации изобретения наночастицы могут обладать ламеллярной структурой. Частицы, обладающие ламеллярной структурой, образованы из листов либо пластин атомов в гексагональной упаковке и характеризуются наличием прочной связи в пределах листа и слабой ван-дер-ваальсовой связи между листами, что приводит к получению низкого предела прочности при сдвиге между листами. Неограничивающим примером ламеллярной структуры является гексагональная структура кристалла. Подходящими для использования в настоящем изобретении являются также и неорганические твердые частицы, обладающие ламеллярной фуллереновой (то есть, бакиболовой) структурой.

Неограничивающие примеры подходящих материалов, обладающих ламеллярной структурой, которые являются подходящими для использования при получении частиц настоящего изобретения, включают нитрид бора, графит, дихалькогениды металлов, слюду, тальк, гипс, каолинит, кальцит, иодид кадмия, сульфид серебра и их смеси. Подходящие дихалькогениды металлов включают дисульфид молибдена, диселенид молибдена, дисульфид тантала, диселенид тантала, дисульфид вольфрама, диселенид вольфрама и их смеси.

Наночастицы могут быть полученными из неполимерных органических материалов. Неограничивающие примеры неполимерных органических материалов, подходящих для использования в настоящем изобретении, включают следующее, но не ограничиваются только им: стеараты (такие как стеарат цинка и стеарат алюминия), алмаз, технический углерод и стеарамид. В одном варианте реализации настоящего изобретения наночастицы содержат технический углерод.

Наночастицы могут быть полученными из неорганических полимерных материалов. Неограничивающие примеры подходящих для использования неорганических полимерных материалов включают полифосфазены, полисиланы, полисилоксаны, полигерманы, полимерную серу, полимерный селен, силиконы и смеси из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов. Конкретным неограничивающим примером частиц, полученных из неорганического полимерного материала, подходящего для использования в настоящем изобретении, является Tospearl, который представляет собой частицы, полученные из сшитых силоксанов, и является коммерчески доступным в компании Toshiba Silicones Company, Ltd. из Японии.

Наночастицы могут быть полученными из синтетических органических полимерных материалов. Неограничивающие примеры подходящих органических полимерных материалов включают следующее, но не ограничиваются только им: термоотверждающиеся материалы и термопластичные материалы, обсуждаемые в настоящем документе. Неограничивающие примеры подходящих термопластичных материалов включают термопластичные сложные полиэфиры, такие как полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат и полиэтиленафталят, поликарбонаты, полиолефины, такие как полиэтилен, полипропилен и полиизобутилен, акриловые полимеры, такие как сополимеры стирола и мономерной акриловой кислоты, и полимеры, содержащие метакрилатное звено, полиамиды, термопластичные полиуретаны, винильные полимеры и смеси из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов.

Неограничивающие примеры подходящих термоотверждающихся материалов включают термоотверждающиеся сложные полиэфиры, виниловые сложные эфиры, эпоксидные материалы, фенольные смолы, аминопласты, термоотверждающиеся полиуретаны и смеси из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов. Конкретным неограничивающим примером синтетической полимерной частицы, полученной из эпоксидного материала, является частица эпоксидного микрогеля.

Наночастицы также могут представлять собой полые частицы, полученные из материалов, выбираемых из полимерных и неполимерных неорганических материалов,

полимерных и неполимерных органических материалов, композитных материалов и смесей из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов. Неограничивающие примеры подходящих материалов, из которых полые частицы могут
5 быть полученными, описываются выше.

Органические материалы, подходящие для использования в практике настоящего изобретения, могут включать органические пигменты, например, азо- (моноазо-, диазо-
10 пигментные лаки, азо-пигментные лаки, относящиеся к типу солей β -нафтола, нафтола AS), бензимидазолоновые, на основе продуктов дисазоконденсации, изоиндолиноновые, изоиндолиноновые) и полициклические (фталоцианиновые, хиначридоновые, периленовые, периноновые,
15 дикетопирролопирроловые, тиоиндиговые, антрахиноновые (индантроновые, антрапиримидиновые, флавантроновые, пирантроновые, антантроновые, диоксазиновые, триарилкарбониевые, хинофталоновые) пигменты и смеси из любых представителей, выбираемых из вышеперечисленных вариантов. В одном варианте реализации настоящего изобретения органический материал выбирают из периленов,
20 хиначридонов, фталоцианинов, изоиндолинов, диоксазинов (то есть, трифендиоксазинов), 1,4-дикетопирролопирролов, антрапиримидинов, антантронов, флавантронов, индантронов, перинонов, пирантронов, гомологов тиоиндиго, 4,4'-диамино-1,1'-
25 диантрахинонила, а также их замещенных производных и их смесей.

Периленовые пигменты, используемые в практике настоящего изобретения, могут быть незамещенными либо замещенными. Замещенные перилены могут быть
30 замещенными, например, в положениях имидных атомов азота, а заместители могут включать алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, алкокси-группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, и атом галогена (такого как хлор) либо их комбинации. Замещенные перилены могут содержать более одного представителя любого
35 одного заместителя. Предпочтительными являются диимиды и диангидриды перилена-3,4,9,10-тетракарбонической кислоты. «Сырые» перилены можно получить по способам, известным на современном уровне техники. Пожалуйста, просмотрите работы W. Herbst
40 and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments* (New York: VCH Publishers, Inc., 1993), pages 9 and 467-475, H. Zollinger, *Color Chemistry* (VCH Verlagsgesellschaft, 1991), pages 227-228 and 297-298 и M. A. Perkins, "Pyridines and Pyridones" in *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, ed. H. A. Lubs (Malabar, Fla.: Robert E. Krieger Publishing Company, 1955), pages
45 481-482, таким образом, включаемые в настоящий документ для справки.

В практике настоящего изобретения возможно использование фталоцианиновых пигментов, в особенности фталоцианинов металлов. Несмотря на то, что более
50 легкодоступными являются фталоцианины меди, также возможно использование и других

металлсодержащих фталоцианиновых пигментов, таких как те, основой которых являются цинк, кобальт, железо, никель и другие такие металлы. Подходящими также являются и фталоцианины, не содержащие металлов. Фталоцианиновые пигменты могут быть незамещенными либо частично замещенными, например, в результате введения одного либо нескольких алкилов (содержащих от 1 до 10 атомов углерода), алкокси (содержащих от 1 до 10 атомов углерода), атомов галогенов, таких как хлор, либо других заместителей, обычных для фталоцианиновых пигментов. Фталоцианины можно получать по любому из нескольких способов, известных на современном уровне техники. Их обычно получают в результате проведения реакции между фталевым ангидридом, фталонитрилом либо их производными, с одной стороны, и, с другой стороны, донором металла, донором азота (таким как мочевина либо сам фталонитрил) и необязательным катализатором, предпочтительно в органическом растворителе. Смотрите, например, работы W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments* (New York: VCH Publishers, Inc., 1993), pages 418-427, H. Zollinger, *Color Chemistry* (VCH Verlagsgesellschaft, 1991), pages 101-104 и N. M. Bigelow and M. A. Perkins, "Phthalocyanine Pigments" in *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, ed. H. A. Lubs (Malabar, Fla.: Robert E. Krieger Publishing Company, 1955), pages 584-587; смотрите также патенты США №№ 4158572, 4257951 и 5175282 и британский патент 1502884, таким образом, включаемые в настоящий документ для справки.

Хинакридоновые пигменты, используемые в настоящем изобретении, включают незамещенные либо замещенные хинакридоны (например, в результате введения одного либо нескольких алкилов, алкокси, атомов галогенов, таких как хлор, либо других заместителей, обычных для хинакридоновых пигментов), и они являются подходящими для практики настоящего изобретения. Хинакридоновые пигменты можно получить по любому из нескольких способов, известных на современном уровне техники, но предпочтительно их получают в результате термического закрытия цикла у различных предшественников 2,5-дианилинотерефталевой кислоты в присутствии полифосфорной кислоты. Например, работы S. S. Labana and L. L. Labana, "Quinacridones" in *Chemical Review*, 67, 1-18 (1967) и патенты США №№ 3157659, 3256285, 3257405 и 3317539.

Изоиндолиновые пигменты, которые необязательно могут быть симметрично либо несимметрично замещенными, также являются подходящими для практики настоящего изобретения, и их можно получить по способам, известным на современном уровне техники. Например, работы W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments* (New York: VCH Publishers, Inc., 1993), pages 398-415. В особенности предпочтительный изоиндолиновый пигмент – Pigment Yellow 139 – представляет собой симметричный

аддукт иминоизоиндолина и предшественников барбитуровой кислоты. Диоксазиновые пигменты (то есть, трифендиоксазины) также являются подходящими органическим пигментами, и их можно получить по способам, известным на современном уровне техники. Смотрите, например, работу W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments* (New York: VCH Publishers, Inc., 1993), pages 534-537.

Также возможно использование смесей из любых представителей, выбираемых из ранее описанных неорганических наночастиц и/или органических наночастиц.

Наночастицы, подходящие для использования в любой из водных дисперсий настоящего изобретения, могут включать наночастицы, придающие окраску. Под термином «наночастицы, придающие окраску,» понимаются наночастицы, которые в значительной степени поглощают некоторые длины волн видимого света, то есть, длины волн в диапазоне от 400 до 700 нм, в большей мере по сравнению с поглощением ими других длин волн в видимой области.

Точный выбор наночастиц будет зависеть от конкретных требований к приложению и эксплуатационным характеристикам по окраске для любых композиций, которые содержат водные дисперсии настоящего изобретения.

Наночастицы можно получать по любому из нескольких различных способов, известных на современном уровне техники. В одном варианте реализации наночастицы можно получать в результате измельчения в порошок и сортирования по крупности частиц сухого материала. Например, объемистые частицы пигментов, таких как любые представители, выбираемые из неорганических либо органических пигментов, обсуждавшихся ранее, можно размалывать с использованием мелющих тел, характеризующихся размером частиц, меньшим 0,5 миллиметра (мм), либо меньшим 0,3 мм, либо меньшим 0,1 мм. Частицы пигмента обычно размалывают до размеров наночастиц в высокоэнергетической мельнице в одном либо нескольких растворителях (либо воде, органическом растворителе, либо смеси обоих данных компонентов), необязательно в присутствии полимерного размолотого носителя. При необходимости возможно включение диспергатора, например, (в случае размалывания в органическом растворителе) SOLSPERSE® 32000 либо 32500, доступных в компании Lubrizol Corporation, либо (в случае размалывания в воде) SOLSPERSE® 27000, также доступного в компании Lubrizol Corporation. Другие подходящие способы получения наночастиц включают кристаллизацию, осаждение, газо-фазную конденсацию и химическое истирание (то есть, частичное растворение). Необходимо отметить, что возможно использование любого известного способа получения наночастиц при том условии, что реагломерация наночастиц будет сведена к минимуму либо совершенно предотвращена.

Наночастицы в водной дисперсии настоящего изобретения могут присутствовать в количестве, по меньшей мере, равном 0,1 мас. %, либо в количестве, по меньшей мере, равном 1 мас. %, либо в количестве, по меньшей мере, равном 15 мас. %, либо в количестве, по меньшей мере, равном 10 мас. %, при расчете на массу совокупной твердой фазы, присутствующей в дисперсии. Кроме того, наночастицы в водной дисперсии настоящего изобретения могут присутствовать в количестве, достигающем вплоть до 60 мас. % либо вплоть до 50 мас. %, либо в количестве, достигающем вплоть до 40 мас. %, либо в количестве, достигающем вплоть до 35 мас. %, при расчете на массу совокупной твердой фазы, присутствующей в дисперсии. Количество наночастиц, присутствующих в водной дисперсии настоящего изобретения, может находиться в диапазоне, определяемом любой комбинацией приведенных значений с включением приведенных значений.

Как уже упоминалось ранее, в соответствии с одним вариантом реализации настоящего изобретения водную дисперсию получают в результате примешивания, необязательно в присутствии водной среды, наночастиц к (1) одному либо нескольким полимеризуемым мономерам с ненасыщенностью этиленового типа; и/или (2) смеси между одним либо несколькими полимеризуемыми ненасыщенными мономерами и одним либо несколькими полимерами; и/или (3) одному либо нескольким полимерам с получением смеси. Смесь после этого подвергают воздействию условий действия высоких напряжений сдвига (описанных подробно далее) в присутствии водной среды для формирования из смеси микрочастиц. После этого в случае наличия мономеров с ненасыщенностью этиленового типа их можно заподимеризовать в условиях проведения свободно-радикальной реакции, как это описывается далее.

Водная среда, использованная в любом из способов настоящего изобретения, в общем случае представляет собой исключительно воду. Однако для некоторых мономерных и/или полимерных систем может оказаться желательным также и включение незначительного количества инертного органического растворителя, например, для содействия уменьшению вязкости диспергируемого полимера. Обычно количество органического растворителя, присутствующего в водной дисперсии настоящего изобретения, может составлять менее 20 мас. %, либо может составлять менее 10 мас. %, либо может составлять менее 5 мас. %, либо может составлять менее 2 мас. %, при расчете на совокупную массу дисперсии. Например, если органическая фаза характеризуется вязкостью по Брукфильду, превышающей 1000 сантипуазов при 25°C либо вязкостью по У. Гарднеру-Хольдту, то тогда возможно использование некоторого количества растворителей. Примеры подходящих органических растворителей, которые можно вводить в состав для данной цели, включают следующее, но не ограничиваются только

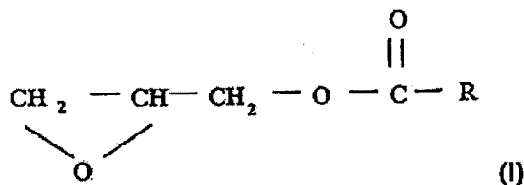
им: простой пропиленгликольмонобутиловый эфир, простой этиленгликольмоноксипропиловый эфир, простой этиленгликольмонобутиловый эфир, н-бутанол, бензиловый спирт и уайт-спириты.

5 В случае введения в состав полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа они могут включать любых представителей, выбираемых из полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа, в том числе
10 винильные мономеры, известные на современном уровне техники. Неограничивающие примеры подходящих для использования мономеров с ненасыщенностью этиленового типа, имеющих функциональную группу карбоновой кислоты, включают (мет)акриловую кислоту, бета-карбоксиитилакрилат, акрилоксипропионовую кислоту, кротоновую
15 кислоту, фумаровую кислоту, сложные моноалкиловые эфиры фумаровой кислоты, малеиновую кислоту, сложные моноалкиловые эфиры малеиновой кислоты, итаконовую кислоту, сложные моноалкиловые эфиры итаконовой кислоты и их смеси. В соответствии
20 с вариантом использования в настоящем документе термин «(мет)акриловый» и термины, являющиеся его производными, предполагают включение как термина «акриловый», так и термина «метакриловый».

25 Неограничивающие примеры других подходящих для использования мономеров с ненасыщенностью этиленового типа, не имеющих функциональных групп карбоновой кислоты, включают сложные алкиловые эфиры (мет)акриловых кислот, например, этил(мет)акрилат, метил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, 2-
30 гидроксипропил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, гидроксибутил(мет)акрилат, изоборнил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат и этиленгликольди(мет)акрилат; винилароматику, такую как стирол и винилтолуол; (мет)акриламида, такие как N-
35 бутоксиметилакриламид; акрилонитрилы; сложные диалкиловые эфиры малеиновой и фумаровой кислот; винил-винилиденгалогениды; винилацетат; простые виниловые эфиры; простые аллиловые эфиры; аллиловые спирты; их производные и их смеси.

40 Этиленоненасыщенные мономеры также могут включать мономеры с ненасыщенностью этиленового типа и функциональностью сложного бета-гидроксиэфира, такие как те, что получают в результате проведения реакции между
45 этиленоненасыщенным мономером и кислотной функциональностью, таким как монокарбоновая кислота, например, акриловая кислота, и эпоксидным соединением, которое не принимает участия в иницируемой с использованием свободных радикалов полимеризации с участием ненасыщенного кислотного мономера. Примерами таких эпоксидных соединений являются простые и сложные глицидиловые эфиры. Подходящие
50 простые глицидиловые эфиры включают простые глицидиловые эфиры спиртов и

фенолов, такие как простой бутилглицидиловый эфир, простой октилглицидиловый эфир, простой фенилглицидиловый эфир и тому подобное. Предпочтительные эпоксидные соединения включают те, которые обладают следующей структурой (I):



где R представляет собой углеводородный радикал, содержащий от 4 до 26 атомов углерода. Подходящие сложные глицидиловые эфиры включают те, которые являются коммерчески доступными в компании Shell Chemical Company под торговым наименованием CARDURA E и в компании Exxon Chemical Company под торговым наименованием GLYDEXX-10. В альтернативном варианте мономеры с функциональностью сложного бета-гидроксиэфира могут быть полученными из этиленоненасыщенного мономера и эпоксидной функциональностью, например, глицидил(мет)акрилата и простого аллилглицидилового эфира, и насыщенной карбоновой кислоты, такой как насыщенная монокарбоновая кислота, например, изостеариновая кислота.

Как уже ранее упоминалось, наночастицы также можно примешивать к одному либо нескольким полимерам. В одном варианте реализации настоящего изобретения полимер может включать один либо несколько полимеров, выбираемых из акриловых полимеров, полимерных полиуретанов, полимерных сложных полиэфиров, полимерных простых полиэфиров, полимеров на основе кремния, их сополимеров и их смесей.

Подходящие акриловые полимеры могут включать сополимеры любых представителей, выбираемых из мономеров с ненасыщенностью этиленового типа и/или винильных мономеров, обсуждавшихся ранее. Например, акриловый полимер может представлять собой сополимер акриловой кислоты либо метакриловой кислоты или же сложных гидроксиалкиловых эфиров акриловой либо метакриловой кислоты, таких как гидроксиэтилметакрилат либо гидроксипропилакрилат, и одного либо нескольких других полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа, таких как сложные алкиловые эфиры акриловой кислоты, в том числе метилметакрилат и 2-этилгексилакрилат, и винилароматические соединения, такие как стирол, альфа-метилстирол и винилтолуол.

Подходящие способы проведения гомо- и сополимеризации с участием этиленоненасыщенных мономеров и/или других мономеров, полимеризуемых по механизму полиприсоединения, и предварительно полученных полимеров хорошо

известны специалистам в соответствующей области в сфере синтеза полимеров, и их дополнительное обсуждение, как представляется, не является необходимым с точки зрения настоящего описания. Например, полимеризацию этиленоненасыщенных мономеров можно провести в массе, в растворе в водном либо органическом растворителе, таком как бензол либо гексан, в эмульсии или же в водной дисперсии. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1 (1963) at page 305. Полимеризацию можно провести при использовании подходящей системы инициатора, включающей свободно-радикальные инициаторы, такие как бензоилпероксид либо азобисизобутиронитрил, анионного инициирования и металлоорганического инициирования. Молекулярную массу можно регулировать в результате выбора растворителя либо среды полимеризации, концентрации инициатора либо мономера, температуры и использования регуляторов степени полимеризации. Если будет необходима дополнительная информация, то такие способы полимеризации описываются в работе Kirk-Othmer, Vol. 1 at pages 203-205, 259-297 and 305-307.

Помимо акриловых полимеров полимеры, подходящие для использования в водной дисперсии настоящего изобретения, также могут включать полимерный либо олигомерный сложный полиэфир. Такие полимеры можно получить по известному способу в результате конденсации многоатомных спиртов и поликарбоновых кислот. Подходящие многоатомные спирты включают этиленгликоль, неопентилгликоль, триметилпропан и пентаэритрит. Подходящие поликарбоновые кислоты могут включать адипиновую кислоту, 1,4-циклогексилдикарбоновую кислоту и гексагидрофталевою кислоту. Помимо поликарбоновых кислот, упомянутых выше, возможно использование функциональных эквивалентов кислот, таких как ангидриды, там, где они существуют, либо низшие сложные алкиловые эфиры кислот, такие как сложные метиловые эфиры. Кроме того, возможно использование и небольших количеств одноосновных карбоновых кислот, таких как стеариновая кислота. Например, гидроксилсодержащие олигомерные сложные полиэфиры можно получать в результате проведения реакции между ангидридом дикарбоновой кислоты, таким как гексагидрофталевый ангидрид, и диолом, таким как неопентилгликоль, при молярном соотношении 1 : 2. При необходимости подходящие полимерные сложные полиэфиры можно получать по такому способу, который приведет к введению свободных концевых гидроксильных и/или карбоксильных групп.

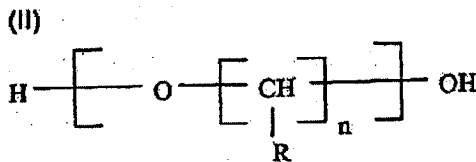
При необходимости возможно использование подходящих жирных кислот высыхающих масел, и они включают те из них, которые получают из льняного масла,

соевого масла, таллового масла, дегидратированного касторового масла либо тунгового масла.

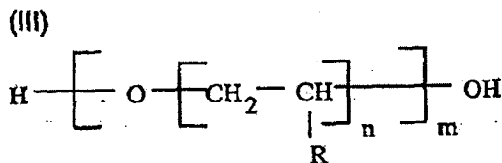
Подходящими также являются и полимерные полиуретаны, такие как любые полимерные полиуретаны, известные на современном уровне техники. В одном варианте реализации полимерный полиуретан имеет концевые изоцианатные либо гидроксильные группы. Такие полиуретанполиолы либо полиуретаны с концевыми группами NCO представляют собой те соединения, которые получают в результате проведения реакции между полиолами, в том числе полимерными полиолами, и полиизоцианатами. Полимочевиносодержащие концевые изоцианатные или же первичные либо вторичные аминогруппы, которые можно использовать, представляют собой те группы, которые получают в результате проведения реакции между полиаминами, в том числе полимерными полиаминами, и полиизоцианатами. Для получения желательной концевой группы регулируют соотношение эквивалентов гидроксил/изоцианат либо амин/изоцианат и подбирают условия проведения реакции. Примерами подходящих полиизоцианатов являются те, которые описываются в патенте США № 4046729 во фрагменте от столбца 5, строки 26 до столбца 6, строки 28, таким образом, включаемом в настоящий документ для справки. Примерами подходящих полиолов являются те, которые описываются в патенте США № 4046729 во фрагменте от столбца 7, строки 52 до столбца 10, строки 35, таким образом, включаемом в настоящий документ для справки. Примерами подходящих полиаминов являются те, которые описываются в патенте США № 4046729 во фрагменте от столбца 6, строки 61 до столбца 7, строки 32 и в патенте США № 3799854 в столбце 3, в строках от 13 до 50.

Другие подходящие полимеры могут включать полиамиды, такие как полимерные акриламид, метакриламид, N-алкилакриламида и N-алкилметакриламида.

Простые полиэфиры также можно использовать для получения водной дисперсии настоящего изобретения. Примеры подходящих полимерных простых полиэфиров могут включать, например, полиэфирполиолы на основе простых эфиров, такие как полиалкиленэфирполиолы на основе простых эфиров, описывающиеся следующими структурными формулами (II) либо (III):



либо



где заместитель R представляет собой атом водорода либо низшую алкильную группу, содержащую от 1 до 5 атомов углерода, в том числе смешанные заместители, а n имеет значение, обычно находящееся в диапазоне от 2 до 6, а m имеет значение, находящееся в диапазоне от 8 до 100 либо более. Примеры полиалкиленэфирполиолов на основе простых эфиров включают поли(окситетраметилен)гликоли, поли(окситетраэтилен)гликоли, поли(окси-1,2-пропилен)гликоли и поли(окси-1,2-бутилен)гликоли.

Подходящими для использования также являются и полиэфирполиолы на основе простых эфиров, полученные в результате оксиалкилирования различных полиолов, например, гликолей, таких как этиленгликоль, 1,6-гександиол, бисфенол А и тому подобное, либо других высших полиолов, таких как триметилпропан, пентаэритрит и тому подобное. Полиолы с повышенной функциональностью, которые можно использовать указанным образом, можно получить, например, в результате оксиалкилирования соединений, таких как сукроза либо сорбит. Одним широко используемым способом оксиалкилирования является проведение реакции между полиолом и алкиленоксидом, например, пропилен- либо этиленоксидом, в присутствии кислотного либо основного катализатора. Конкретные примеры простых полиэфиров включают те, которые продаются под наименованиями TERATHANE и TERACOL, доступные в компании E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc..

Как уже упоминалось ранее, полимеры, подходящие для использования при получении водной дисперсии настоящего изобретения, могут включать полимер на кремниевой основе. В соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «полимеры на кремниевой основе» подразумевает полимер, содержащий в основной цепи одно либо несколько элементарных звеньев $-\text{SiO}-$. Такие полимеры на кремниевой основе могут включать гибридные полимеры, такие как те, которые в основной цепи содержат органические полимерные блоки совместно с одним либо несколькими элементарными звеньями $-\text{SiO}-$.

В общем случае полимеры, которые являются подходящими для использования при получения водной дисперсии настоящего изобретения, могут характеризоваться среднемассовой молекулярной массой (Mw), находящейся в диапазоне от 1000 до 20000, либо от 1500 до 15000, либо от 2000 до 12000, в соответствии с определением по методу

гельпроникающей хроматографии при использовании полистирольного стандарта. Полимеры, подходящие для использования при получении водных дисперсий настоящего изобретения, могут быть либо термоотверждающимися, либо термопластичными.

5 Полимеры, подходящие для использования при получении водной дисперсии микрочастиц настоящего изобретения, также могут содержать одно либо несколько соединений, обычно называемых сшивателями. Такие соединения могут включать
10 блокированные полиизоцианаты, которые являются подходящими для использования при сшивании материалов, имеющих гидроксильные и/или аминные функциональные группы, и/или аминопласты.

15 Полиизоцианаты в случае их использования обычно представляют собой обратимо «блокированные» полиизоцианаты. Примеры подходящих полиизоцианатов, которые можно использовать в настоящем изобретении, включают обратимо блокированные (цикло)алифатические полиизоцианаты, имеющие биуретовые и/или изоциануратные
20 группы, которые необязательно также могут содержать аллофанатные группы. Конкретные примеры таких полиизоцианатов включают 1,6-гексаметилендиизоцианат, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан (то есть, изофорондиизоцианат), 2,4- и/или 2,6-диизоцианато-1-метилциклогексан (гидрированный
25 толуиленидиизоцианат) и 4,4'-диизоцианатодидициклогексилметан. Такие обратимо блокированные полиизоцианаты обычно получают в результате проведения обратимого блокирования вышеописанных полиизоцианатов при использовании блокирующих
30 агентов по способу, хорошо известному специалистам в соответствующей области.

В соответствии с вариантом использования в настоящем документе термин «блокированный» либо «обратимо блокированный» предполагает обозначение того, что
35 для блокирующих агентов имеет место деблокирование либо диссоциация при повышенных температурах, то есть, температурах, находящихся в диапазоне от 40° до 200°С. Примеры подходящих блокирующих агентов могут включать низшие алифатические спирты, такие как метанол, оксимы, такие как метилэтилкетоксим, и
40 лактамы, такие как капролактамы. Другие подходящие блокирующие агенты включают 1,2,4-триазол, диметил-1,2,4-триазол, 3,5-диметилпиразол и имидазол. Также возможно использование и смесей вышеупомянутых блокирующих агентов. В предпочтительном
45 варианте реализации изобретения по существу гидрофобный сшиватель (2) включает изоцианурат 1,6-гексаметилендиизоцианата, который был подвергнут обратимому блокированию с использованием 3,5-диметилпиразола.

50 Основой аминопластов являются продукты конденсации формальдегида и вещества, имеющего амино- либо амидогруппы. Продукты конденсации, полученные в

результате проведения реакции между спиртами и формальдегидом, с одной стороны, и, с другой стороны, меламинам, мочевиной либо бензогуанамидом, являются наиболее широко распространенными и предпочтительными в настоящем изобретении. Однако, также возможно использование и продуктов конденсации других аминов и амидов, например, альдегидных конденсатов триазинов, диазинов, триазолов, гуанадинов, гианаминов и алкил- и арилзамещенных производных таких соединений, в том числе алкил- и арилзамещенных мочевины и алкил- и арилзамещенных меламинам. Некоторыми примерами таких соединений являются N,N'-диметилмочевина, бензомочевина, дициандиамид, формагуанамин, ацетогуанамин, гидантоинил, аммелин, 2-хлор-4,6-диамино-1,3,5-триазин, 6-метил-2,4-диамино-1,3,5-триазин, 3,5-диаминотриазол, триаминопиримидин, 2-меркапто-4,6-диаминопиримидин, 3,4,6-трис(этиламино)-1,3,5-триазин и тому подобное. Несмотря на то, что наиболее часто используемым альдегидом является формальдегид, другие подобные продукты конденсации можно получить и из других альдегидов, таких как ацетальдегид, кротональдегид, акролеин, бензальдегид, фурфураль, глиоксаль и тому подобное.

Аминопласты обычно имеют метилольные либо другие алкилольные группы, и в большинстве случаев, по меньшей мере, часть данных алкилольных групп подвергают этерифицированию с получением простых эфиров в результате проведения реакции со спиртом, что приводит к получению смол, растворимых в органическом растворителе. Для данной цели возможно использование любого одноатомного спирта, в том числе таких спиртов, как метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол, гексанол, гептанол и другие, а также бензиловый спирт и другие ароматические спирты, циклические спирты, такие как циклогексанол, простые моноэфиры гликолей и галогензамещенные либо другие замещенные спирты, такие как 3-хлорпропанол и бутоксиэтанол. Обычно используемые аминопласты являются в существенной мере алкилированными при использовании метанола либо бутанола. Подходящие аминопласты являются доступными, например, под торговым наименованием CYMEL® в компании Cytac Industries, Inc..

Наночастицы также можно присоединять, необязательно в присутствии водной среды, к смеси одного либо нескольких описанных выше полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа и одного либо нескольких описанных выше полимеров. Подобным же образом при желании также возможно использование и смесей вышеупомянутых полиизоцианатов и аминопластов, а также смесей между любым одним либо обоими данными материалами и одним либо несколькими полимерами и/или одним либо несколькими описанными выше мономерами с ненасыщенностью этиленового типа.

В одном варианте реализации настоящего изобретения водная дисперсия микрочастиц настоящего изобретения включает композитные микрочастицы, включающие первую фазу, содержащую ранее описанные один либо несколько мономеров и/или один либо несколько полимеров (и в случае его использования органический растворитель), и вторую фазу, содержащую наночастицы. Вторая фаза, содержащая наночастицы, может содержать любых представителей, выбираемых из ранее упомянутых органических и/или неорганических наночастиц.

Один либо несколько мономеров и/или один либо несколько полимеров в дисперсии могут присутствовать в количестве, по меньшей мере, равном 10 мас. %, либо могут присутствовать в количестве, по меньшей мере, равном 20 мас. %, и могут присутствовать в количестве, по меньшей мере, равном 30 мас. %, при расчете на совокупную массу твердой фазы, присутствующей в дисперсии. Кроме того, один либо несколько мономеров и/или один либо несколько полимеров в дисперсии могут присутствовать в количестве, достигающем вплоть до 60 мас. %, и могут присутствовать в количестве, достигающем вплоть до 70 мас. %, и могут присутствовать в количестве, достигающем вплоть до 80 мас. %, при расчете на совокупную массу твердой фазы, присутствующей в дисперсии. Количество одного либо нескольких мономеров и/или одного либо нескольких полимеров, присутствующих в дисперсии, может находиться в диапазоне, определяемом любой комбинацией данных значений с включением приведенных диапазонов.

Как уже обсуждалось ранее, в известных способах получения композитных частиц, придающих окраску, обычно используют методики эмульсионной полимеризации, в соответствии с которыми мономеры полимеризуют в присутствии частиц нанометровых размеров и/или частиц, придающих окраску, с получением стабильной дисперсии композитных микрочастиц. Такие мономеры в общем случае могут включать относительно высокие уровни содержания гидрофильных мономеров, например, мономеров, имеющих группу карбоновой кислоты, а также относительно высокие уровни содержания гидрофильных поверхностно-активных веществ либо диспергаторов. Гидрофильная природа таких дисперсий, в случае их включения в композицию для нанесения покрытия, может негативным образом повлиять на влагостойкость либо может придать нежелательную чувствительность к действию воды. Водная дисперсия микрочастиц, содержащих наночастицы, настоящего изобретения может свести к минимуму либо совершенно устранить вышеупомянутые негативные явления, поскольку система связующего (то есть, полимер и поверхностно-активное вещество в случае наличия) обычно будет характеризоваться кислотным числом, меньшим либо равным 40

мг КОН/грамм системы связующего, или же меньшим либо равным 30 мг КОН/грамм системы связующего, или же меньшим либо равным 20 мг КОН/грамм системы связующего.

5 В способе получения водной дисперсии микрочастиц настоящего изобретения после примешивания наночастиц к обсуждавшимся выше одному либо нескольким полимеризуемым мономерам и/или одному либо нескольким полимерам смесь подвергают воздействию условий действия высоких напряжений сдвига для формирования из смеси микрочастиц. Получения высокого напряжения сдвига можно добиться при использовании любой из методик получения высоких напряжений сдвига, хорошо известных на современном уровне техники.

15 В соответствии вариантом использования в настоящем документе термин «условия действия высоких напряжений сдвига» предполагает включение не только методик получения высоких напряжений, таких как методики, соответствующие соударению жидкости с жидкостью, подробно обсуждающиеся далее, но также и высокоскоростное приложение сдвиговых усилий под действием механических средств. Необходимо понимать, что при необходимости возможно использование любого режима приложения напряжения к смеси до тех пор, пока будет прилагаться напряжение, достаточное для обеспечения формирования из смеси микрочастиц и получения необходимого распределения частиц по размерам.

30 Смесь может быть подвергнута воздействию подходящего напряжения при использовании аппарата для эмульгирования MICROFLUIDIZER®, который является доступным в компании Microfluidics Corporation в Ньютоне, Массачусетс. Аппарат для эмульгирования в результате соударения под действием высокого давления MICROFLUIDIZER® подробно описывается в патенте США № 4533254, который, таким образом, включается в настоящий документ для справки. Устройство состоит из насоса высокого давления (вплоть до приблизительно $1,4 \times 10^5$ кПа (20000 фунт/дюйм²)) и камеры взаимодействия, в которой происходит эмульгирование. Насос нагнетает смесь, обычно в водной среде, в камеру, где она разделяется, по меньшей мере, на два потока, которые при очень высокой скорости проходят, по меньшей мере, через два целевых разреза и сталкиваются с образованием в результате мелких частиц, то есть, из смеси «формируют частицы». В общем случае смесь предэмульсии пропускают через аппарат для эмульгирования при давлении в диапазоне от приблизительно $3,5 \times 10^4$ до приблизительно 1×10^5 кПа (от 5000 до 15000 фунт/дюйм²). Множественные проходы в результате могут привести к получению меньшего среднего размера частиц и более узкого диапазона для распределения частиц по размерам. В случае использования упомянутого

выше аппарата для эмульгирования MICROFLUIDIZER® напряжение прикладывают, производя соударение жидкости с жидкостью так, как это было описано. Как уже упоминалось ранее, можно использовать и другие режимы приложения напряжения к смеси стадии предэмульгирования до тех пор, пока будет прикладываться напряжение, достаточное для достижения требуемого распределения частиц по размерам. Например, одним альтернативным способом приложения напряжения будет использование ультразвуковой энергии.

Напряжение описывают как силу, приходящуюся на единичную площадь. Несмотря на то, что точный механизм, по которому аппарат для эмульгирования MICROFLUIDIZER® прикладывает напряжение к смеси стадии предэмульгирования для формирования частиц, во всех деталях непонятен, согласно оценке с точки зрения теории напряжения прикладывается по более, чем одному способу. Представляется, что один способ, по которому напряжение прикладывается, заключается в использовании сдвига, то есть, усилие таково, что одна прослойка либо плоскость перемещается параллельно соседней параллельной плоскости. Напряжение также может прикладываться со всех сторон в виде объемного напряжения сжатия. В данном случае напряжение может прикладываться без какого-либо сдвига. Следующим способом получения интенсивного напряжения является использование кавитации. Кавитация имеет место тогда, когда давление в пределах жидкости уменьшается в степени, достаточной для того, чтобы вызвать парообразование. В течение короткого промежутка времени энергично происходит образование и схлопывание пузырьков пара, которое приводит к формированию интенсивного напряжения. Несмотря на нежелание быть связанным какой-либо конкретной теорией представляется, что в получение напряжения, которое обеспечивает формирование частиц из смеси стадии предэмульгирования, свой вклад вносят как сдвиг, так и кавитация.

Как уже обсуждалось ранее, в различных вариантах реализации настоящего изобретения наночастицы можно примешивать или же к смеси одного либо нескольких полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа, или же к одному либо нескольким полимеризуемым мономерам с ненасыщенностью этиленового типа и одному либо нескольким полимерам. Если будет использоваться любой из данных способов, то тогда полимеризуемые мономеры с ненасыщенностью этиленового типа (и полимеры в случае их использования) будут перемешивать с наночастицами, необязательно в присутствии водной среды, с получением смеси предэмульсии. Смесь предэмульсии после этого подвергают воздействию условий действия высоких напряжений в присутствии водной среды, как это описывалось ранее, с формированием из смеси частиц, что, таким

образом, приводит к получению микрочастиц, диспергированных в водной среде. Полимеризуемые соединения в каждой частице, в случае их наличия, после этого обычно подвергают полимеризации (то есть, полимер получают «по месту», обычно в 5 подходящих условиях проведения свободно-радикальной полимеризации, описываемых далее) в условиях, достаточных для получения композитных микрочастиц (каждая из которых включает первую органическую либо полимерную фазу и вторую фазу наночастиц), которые являются стабильно диспергированными в водной среде. 10

В некоторых случаях для придания дисперсии стабильности возможно присутствие поверхностно-активного вещества либо диспергатора. Поверхностно-активное вещество обычно присутствует тогда, когда органический компонент, упомянутый выше, 15 смешивают с водной средой до формирования микрочастиц. В альтернативном варианте поверхностно-активное вещество можно вводить в среду в точке, расположенной непосредственно после того, как будут получены микрочастицы.

Для использования при получении водных дисперсий настоящего изобретения подходящими являются анионные, катионные и неионные поверхностно-активные 20 вещества. В одном варианте реализации настоящего изобретения поверхностно-активное вещество включает анионное поверхностно-активное вещество. Для использования в настоящем изобретении подходящими также являются и другие соединения, хорошо известные специалисту в соответствующей области. В общем случае как ионные, так и 25 неионные поверхностно-активные вещества используют совместно, и количество поверхностно-активного вещества может находиться в диапазоне от 1% до 10%, обычно быть меньшим 2%, при расчете на совокупную твердую фазу, присутствующую в водной дисперсии. 30

Необходимо понимать, что для целей настоящего изобретения количество 35 поверхностно-активного вещества, необходимое для получения стабильной дисперсии микрочастиц, зачастую можно свести к минимуму в результате использования других ингредиентов, которые облегчают придание дисперсии стабильности. Например, полимер, 40 содержащий кислотную функциональность, которую можно нейтрализовать при использовании амина до получения диспергируемого в воде полимера, можно использовать для диспергирования других ингредиентов, в том числе наночастиц.

Для проведения полимеризации мономеров с ненасыщенностью этиленового типа 45 в присутствии наночастиц (и полимера в случае его использования) обычно присутствует свободно-радикальный инициатор. Возможно использование инициаторов, как растворимых в воде, так и растворимых в масле. Примеры инициаторов, растворимых в 50 воде, включают пероксидисульфат аммония, пероксидисульфат калия и пероксид

водорода. Примеры инициаторов, растворимых в масле, включают трет-бутилгидроксипероксид, дилаурилпероксид и 2,2'-азобис(изобутиронитрил). В общем случае реакцию проводят при температуре в диапазоне от 20° до 80°С. Полимеризацию можно проводить либо в периодическом, либо в непрерывном режиме. Продолжительность времени, необходимого для проведения полимеризации, может находиться в диапазоне от 10 минут до 6 часов при том условии, что время будет достаточным для получения полимера «по месту» из одного либо нескольких мономеров с ненасыщенностью этиленового типа.

Как только микрочастицы будут получены, а процесс полимеризации, если таковой будет использоваться, будет завершен, получающийся в результате продукт станет представлять собой стабильную дисперсию микрочастиц в водной среде, которая может содержать некоторое количество органического растворителя. Некоторую часть либо все количество органического растворителя можно удалить в результате проведения перегонки при пониженном давлении при температуре, например, меньшей 40°С. В соответствии с вариантом использования в настоящем документе, при ссылках на любые водные дисперсии микрочастиц настоящего изобретения под терминами «стабильная дисперсия» либо «стабильно диспергированный» подразумевается то, что микрочастицы ни осаждаются, ни коагулируют, ни флокулируют в водной среде при стоянии.

Как уже утверждалось ранее, один аспект любых дисперсий микрочастиц, содержащих наночастицы настоящего изобретения, описанных выше либо ниже, заключается в том, что размер частиц является однородно маленьким. В общем случае желательно, чтобы дисперсия микрочастиц характеризовалась бы средним размером частиц, меньшим 300 нанометров, и максимальным размером частиц, меньшим 500 нанометров. Возможны и более крупные размеры, если дисперсия будет содержать дополнительный стабилизирующий материал, такой как защитный коллоид, либо если вязкость дисперсии будет увеличенной. Очевидно, что дисперсии микрочастиц, содержащих плотные наночастицы, характеризуются наличием более явной тенденции к расслаиванию при отстаивании по сравнению с дисперсиями микрочастиц, характеризующихся тем же самым размером, но меньшей плотностью, и, таким образом, могут потребовать использования дополнительного количества стабилизирующего материала.

В способах настоящего изобретения диспергированные наночастицы обычно характеризуются максимальной мутностью, равной 10%, либо, в некоторых вариантах реализации, максимальной мутностью, равной 5%, либо, в некоторых вариантах реализации, максимальной мутностью, равной 1%, либо, в других вариантах реализации,

максимальной мутностью, равной 0,5%. В соответствии с вариантом использования в настоящем документе «мутность» относится к измерению прозрачности материала в соответствии с определением по методу ASTM D1003.

5 Величины мутности для наночастиц, описанных в настоящем документе, определяют, проводя сначала диспергирование наночастиц в жидкости (такой как вода, органический растворитель и/или диспергатор, описанные в настоящем документе), а
10 затем измерения для данных дисперсий, разбавленных в растворителе, например, бутилацетате, при использовании прибора Byk-Gardner TCS (The Color Sphere), характеризующегося длиной оптического пути в ячейке, равной 500 микронам. Поскольку
15 % мутности жидкого образца зависит от концентрации, % мутности, используемый в настоящем документе, приводят при пропускании в диапазоне от приблизительно 15% до
20 приблизительно 20% при длине волны максимального поглощения. В случае относительно крупных частиц приемлемой мутности можно добиться, если разность показателей преломления между частицами и окружающей средой будет небольшой. Наоборот, в случае более мелких частиц приемлемую мутность могут обеспечить более
25 значительные разности показателей преломления между частицей и окружающей средой.

В общем случае при достижении желательной мутности (минимального
25 рассеяния), не превышающей 10%, наночастицы обычно будут характеризоваться средним размером первичных частиц, не превышающим 300 нм, либо не превышающим 200 нм, либо не превышающим 150 нм. Поэтому в определенных вариантах реализации наночастицы, использованные в способах настоящего изобретения, характеризуются
30 таким размером первичных частиц.

В одном варианте реализации настоящее изобретение относится к водной дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы, полученным по любому из
35 вышеописанных способов либо по любому из альтернативных способов, описанных в настоящем документе далее.

В дополнительном варианте реализации настоящее изобретение относится к композиции для нанесения покрытия, содержащей водную дисперсию микрочастиц,
40 содержащих наночастицы, где водную дисперсию микрочастиц получают по любому из вышеописанных способов либо по любому из альтернативных способов, описанных в настоящем документе далее.

45 Такие композиции для нанесения покрытий могут быть термопластичными композициями либо термоотверждающимися (то есть) отверждаемыми композициями. В соответствии с вариантом использования в настоящем документе в описании изобретения
50 и в формуле изобретения под термином «термоотверждающийся материал» либо

«термоотверждающаяся композиция» понимаются те из них, которые необратимо «схватываются» при проведении отверждения либо сшивания, где полимерные цепи полимерных компонентов соединяются друг с другом при помощи ковалентных связей.

5 Данное свойство обычно ассоциируют с реакцией сшивания компонентов композиции, зачастую вызываемой, например, под действием нагревания либо облучения. Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, Ninth Edition., page 856; Surface Coatings, vol. 2, Oil and Color Chemists' Association, Australia, TAFE Educational Books (1974).

10 Будучи отвержденными либо сшитыми, термоотверждающиеся материал либо композиция не будут расплавляться при подводе тепла и являются нерастворимыми в растворителях. В противоположность этому, «термопластичный материал» либо
15 «термопластичная композиция» содержат полимерные компоненты, которые не соединяются при помощи ковалентных связей и, таким образом, могут подвергаться жидкостному течению при нагревании и являются растворимыми в растворителях. Saunders, K. J., Organic Polymer Chemistry, pp. 41-42, Chapman and Hall, London (1973).

20 Необходимо понимать, что любая из водных дисперсий микрочастиц, содержащих наночастицы, настоящего изобретения может представлять собой основной пленкообразующий компонент таких композиций для нанесения покрытий, либо в
25 альтернативном варианте водная дисперсия может представлять собой только один из компонентов композиции для нанесения покрытия. Например, в дополнение к водной дисперсии настоящего такие композиции для нанесения покрытий также могут включать
30 систему смолообразного связующего, содержащую один либо несколько пленкообразующих полимеров, которые могут иметь, а могут и не иметь реакционно-способные функциональные группы, и/или, там, где это будет уместно, сшиватель, имеющий функциональные группы, реакционно-способные по отношению к группам
35 пленкообразующего полимера. Как уже упоминалось ранее, реакционно-способные функциональные группы могут иметь один либо несколько полимеров и/или один либо несколько полимеров, полученных «по месту» в результате проведения полимеризации
40 одного либо нескольких мономеров, использованных при получении микрочастиц. Такие полимеры, имеющие реакционно-способные группы, являются подходящими для участия в реакции со сшивателем, например, с аминопластом либо полиизоцианатом, включенными в органическую фазу микрочастицы, либо для участия в реакции с любым
45 представителем, выбираемым из сшивающих компонентов, то есть, отвердителей (описанных в настоящем документе), составляющих композицию для нанесения покрытия.

50

Данные композиции для нанесения покрытий можно использовать в широком ассортименте приложений, например, в композициях для нанесения покрытий в автомобилестроении, композициях для повторной отделки в автомобилестроении, промышленных покрытиях, архитектурных облицовках, покрытиях, наносимых по способу электроосаждения, порошковых покрытиях, койлкоутингах и покрытиях аэрокосмического назначения.

Необходимо понимать, что количество водной дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы, присутствующее в композициях для нанесения покрытий, может варьироваться в широких пределах в зависимости от широкого ассортимента факторов, например, от желательной конечной окраски, используемого способа отверждения, желательных эксплуатационных характеристик нанесенного покрытия и тому подобного. Например, водная дисперсия микрочастиц, содержащих наночастицы, в композиции для нанесения покрытия может присутствовать в количестве, составляющем всего 0,05 мас. % (например, в случае использования в виде пасты пигментного красителя) и доходящем даже до 100 мас. % (например, в случае использования в качестве самой композиции для нанесения покрытия).

В дополнение к водной дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы, композиция для нанесения покрытия настоящего изобретения может содержать один либо несколько пленкообразующих полимеров. Пленкообразующие полимеры, подходящие для данного варианта использования в композиции для нанесения покрытия, могут включать, например, любого представителя, выбираемого из данных полимеров, обсуждавшихся ранее в связи с водной дисперсией микрочастиц.

В одном варианте реализации настоящего изобретения пленкообразующий полимер имеет реакционно-способные функциональные группы и является подходящим для использования в отверждаемой композиции для нанесения покрытия. Такие полимеры обычно используют в сочетании с отвердителем, и они могут включать, например, акриловые сополимеры, имеющие гидроксильные, эпоксидные, карбаматные, аминные группы либо группы карбоновой кислоты; полимерные и олигомерные сложные полиэфиры, имеющие гидроксильные группы либо группы карбоновой кислоты; и полимерные полиуретаны, имеющие изоцианатные либо гидроксильные группы, или же полимочевины, имеющие аминные либо изоцианатные группы, которые могут улучшать скорость отверждения, внешний вид и другие физические свойства отвержденного нанесенного покрытия.

Отвердители, подходящие для использования в отверждаемой композиции для нанесения покрытия настоящего изобретения, могут включать аминопласты и фенопласты

и их смеси в качестве отвердителей для материалов, имеющих функциональные группы ОН, СООН, амидные и карбаматные функциональные группы. Примеры аминопластов и фенопластов, подходящих в качестве отвердителей в отверждаемых композициях настоящего изобретения, могут включать любых представителей, выбираемых из тех, что описываются выше, либо из тех, что описываются в патенте США № 3919351 во фрагменте от столбца 5, строки 22 до столбца 6, строки 25, таким образом, включаемом в настоящий документ для справки.

Кроме того, в качестве отвердителей для материалов, имеющих группы ОН и первичные и/или вторичные аминогруппы, подходящими являются полиизоцианаты и блокированные полиизоцианаты (описанные ранее). Примерами полиизоцианатов и блокированных изоцианатов, подходящих для использования в качестве отвердителей в отверждаемых композициях настоящего изобретения, являются те, что описываются выше, либо те, что описываются в патенте США № 4546045 в столбце 5, в строках от 16 до 38; и в патенте США № 5468802 в столбце 3, в строках от 48 до 60, где оба документа, таким образом, включаются в настоящий документ для справки.

На современном уровне техники в качестве отвердителей для материалов, имеющих группы ОН и первичные и/или вторичные аминогруппы, хорошо известны ангидриды. Примерами ангидридов, подходящих для использования в качестве отвердителей в отверждаемых композициях настоящего изобретения, являются те, что описываются в патенте США № 4798746 в столбце 10, в строках от 16 до 50; и в патенте США № 4732790 в столбце 3, в строках от 41 до 57, где оба документа, таким образом, включаются в настоящий документ для справки.

На современном уровне техники в качестве отвердителей для материалов, имеющих функциональные группы СООН, хорошо известны полиэпоксиды. Примерами полиэпоксидов, подходящих для использования в качестве отвердителей в отверждаемых композициях настоящего изобретения, являются те, что описываются в патенте США № 4681811 в столбце 5, в строках от 33 до 58, таким образом, включаемом в настоящий документ для справки.

На современном уровне техники в качестве отвердителей для материалов, имеющих функциональные эпоксидные группы, хорошо известны поликислоты. Примерами поликислот, подходящих для использования в качестве отвердителей в отверждаемых композициях настоящего изобретения, являются те, что описываются в патенте США № 4681811 во фрагменте от столбца 6, строки 45 до столбца 9, строки 54, таким образом, включаемом в настоящий документ для справки.

В качестве отвердителей для материалов, имеющих функциональные группы NCO, и ангидридов и сложных эфиров можно использовать полиолы, то есть, материалы, в среднем имеющие две либо более, чем две, гидроксильные группы на одну молекулу, и они хорошо известны на современном уровне техники. Примерами упомянутых полиолов являются те, что описываются в патенте США № 4046729 во фрагменте от столбца 7, строки 52 до столбца 8, строки 9; во фрагменте от столбца 8, строки 29 до столбца 9, строки 66; и в патенте США № 3919315 во фрагменте от столбца 2, строки 64 до столбца 3, строки 33, где оба документа, таким образом, включаются в настоящий документ для справки.

В качестве отвердителей для материалов, имеющих функциональную группу NCO, и для карбонатов и пространственно незатрудненных сложных эфиров также можно использовать полиамины, и они хорошо известны на современном уровне техники. Примерами полиаминов, подходящих для использования в качестве отвердителей в отверждаемых композициях настоящего изобретения, являются те, что описываются в патенте США № 4046729 во фрагменте от столбца 6, строки 61 до столбца 7, строки 26, таким образом, включаемом в настоящий документ для справки.

При необходимости возможно использование подходящих смесей отвердителей. Необходимо упомянуть, что такие отверждаемые композиции можно составлять в виде однокомпонентной композиции, где отвердитель, такой как аминопласт и/или блокированное изоцианатное соединение, такие как те, что описывались ранее, примешивают к другим компонентам композиции. Однокомпонентная композиция может быть стабильной при хранении в том виде, в каком была получена при составлении. В альтернативном варианте композиции можно составлять в виде двухкомпонентной композиции, где, например, полиизоцианатный отвердитель, такой как те, что описывались выше, можно добавлять к предварительно полученной смеси других компонентов композиции непосредственно перед нанесением. Предварительно полученная смесь может содержать отвердители, например, аминопласты и/или блокированные изоцианатные соединения, такие как те, что описывались ранее.

Как уже упоминалось ранее, композиция для нанесения покрытия настоящего изобретения может представлять собой термопластичную композицию. В таких примерах один либо несколько полимеров и/или полимер, полученный «по месту» из мономеров с ненасыщенностью этиленового типа, использованные для получения водной дисперсии микрочастиц, могут иметь либо могут и не иметь реакционно-способные функциональные группы. Подобным же образом любые дополнительные полимеры, включенные в

термопластичные композиции для нанесения покрытий, могут иметь либо могут и не иметь реакционно-способные функциональные группы.

5 Композиции для нанесения покрытий настоящего изобретения дополнительно могут содержать один либо несколько пигментов (в дополнение к любым вышеописанным
10 наночастицам, присутствующим в водной дисперсии микрочастиц). Неограничивающие примеры подходящих металлических пигментов включают алюминий в чешуйках, медную бронзу в чешуйках и слюду с нанесенным покрытием из оксида металла. Помимо
15 металлических пигментов композиции для нанесения покрытий также могут содержать и неметаллические цветные пигменты, обычно используемые в нанесенных покрытиях для поверхностей, такие как, например, неорганические пигменты, такие как диоксид титана, оксид железа, оксид хрома, хромат свинца и технический углерод; и органические
20 пигменты, такие как синий фталоцианиновый пигмент и зеленый фталоцианиновый пигмент. Также возможно включение и пигментных наполнителей, таких как глина, тальк и карбонат кальция.

Композиция для нанесения покрытия настоящего изобретения также может
25 содержать и необязательные ингредиенты, такие как те, что хорошо известны на современном уровне техники в сфере составления композиций для нанесения на поверхности. Такие необязательные ингредиенты могут включать, например,
30 поверхностно-активные вещества, регуляторы текучести, тиксотропные добавки, наполнители, добавки, препятствующие газообразованию, органические совместные растворители, катализаторы и другие обычно используемые вспомогательные вещества. Неограничивающие примеры данных соединений и подходящие количества описываются
35 в патентах США №№ 4220679; 4403003; 4147769; и 5071904, где данные патенты включаются в настоящий документ для справки.

Композицию для нанесения покрытия настоящего изобретения можно
40 использовать для получения индивидуального покрытия, например, однослойного покрытия, бесцветного покровного покрытия либо покрытия основы в двухслойной системе, или же и того, и другого; или одного либо нескольких слоев в многослойной
45 системе, включающей композицию бесцветного покровного покрытия, слой красителя и/или композицию покрытия основы, и/или слой грунтовки, в том числе, например, грунтовки, полученной по способу электроосаждения, и/или слоя шпатлевки.

50 Как должно быть понятно специалисту в соответствующей области, толщина пленки нанесенного покрытия и температуры и условия отверждения будут зависеть от типа получаемого слоя покрытия, то есть, от того, будет ли это грунтовочное покрытие, покрытие основы, однослойное покрытие; а также от самой композиции для нанесения

покрытия, то есть, от того, будет ли она термоотверждающейся либо термопластичной, является ли она отверждаемой при температуре окружающей среды либо при нагревании, и, в случае термоотверждения, от типа необходимой реакции отверждения.

5 Как уже обсуждалось ранее, настоящее изобретение также относится к альтернативному способу получения стабильной водной дисперсии микрочастиц, содержащих наночастицы. Данный альтернативный способ включает стадии (а) 10 получения множества наночастиц, таких как любые из наночастиц, описанных выше, либо их смеси; (b) примешивания в присутствии органического растворителя (описанного далее) наночастиц к одному либо нескольким содержащим растворитель, диспергируемым в воде полимерам; (с) воздействия на смесь условий действия высоких 15 напряжений сдвига, таких как по любым из описанных выше способов воздействия высокими напряжениями сдвига, в присутствии водной среды, описанной выше, с получением композитных микрочастиц, диспергированных в водной среде.

20 Наночастицы могут характеризоваться средним размером частиц, равным 500 нанометрам либо менее, или же 300 нанометрам либо менее, или же 200 нанометрам либо менее, или же 150 нанометрам либо менее, или же 100 нанометрам либо менее, или же 50 25 нанометрам либо менее. Кроме того, наночастицы могут характеризоваться средним размером частиц, равным 1 нанометру либо более, или же средним размером частиц, равным 5 нанометрам либо более, или же средним размером частиц, равным 10 нанометрам либо более. Средний размер частиц для наночастиц, подходящих для 30 использования в настоящем изобретении, может находиться в диапазоне, определяемом любой комбинацией данных значений с включением приведенных значений.

Композитные микрочастицы включают первую фазу, содержащую один либо 35 несколько содержащих растворитель, диспергируемых в воде полимеров и необязательно органический растворитель, и вторую фазу, содержащую наночастицы. Подобным же образом такие водные дисперсии являются в особенности подходящими в качестве 40 компонентов в композициях для нанесения покрытий, в особенности, в композициях для нанесения электроосаждаемых покрытий.

В одном варианте реализации настоящего изобретения наночастицы 45 характеризуются средним размером частиц, равным 300 нанометрам либо менее. Неограничивающие примеры подходящих органических растворителей могут включать простые гликолевые эфиры, такие как монобутиловый эфир диэтиленгликоля, простой пропиленгликольмонобутиловый эфир, простой этиленгликольмонобутиловый эфир; спирты, такие как бутанол, 2-этилгексанол, тридециловый спирт; кетоны, такие как 50 метилизобутилкетон, метилпропилкетон; сложные эфиры, такие как бутилацетат;

ароматические углеводороды, такие как ксилол и толуол; и алифатические углеводороды, такие как гептан.

5 Один либо несколько содержащих растворитель, диспергируемых в воде полимеров, подходящих для использования в альтернативном варианте реализации, описанном непосредственно перед этим, представляют собой любого представителя, выбираемого из широкого ассортимента полимеров, которые являются диспергируемыми, растворимыми либо эмульгируемыми в водной среде. Такие полимеры могут иметь 10 любых представителей, выбираемых из широкого ассортимента гидрофильных групп, например, гидроксильные группы, аминогруппы, группы карбоновой кислоты либо смеси таких гидрофильных групп. Такие гидрофильные группы могут присутствовать в 15 полимере в количестве, достаточном для придания полимеру диспергируемости, растворимости либо эмульгируемости в водных средах. Полимеры можно сделать диспергируемыми в водных средах либо благодаря наличию достаточной 20 гидрофильности, либо в результате нейтрализации или солубилизации под действием кислоты или основания для облегчения диспергирования.

В одном варианте реализации изобретения один либо несколько полимеров (то есть, смол) представляют собой тех, которые имеют группы ионной соли либо группы, 25 способные образовывать группы ионной соли так, как в результате нейтрализации под действием кислоты (в случае катионной смолы) либо под действием основания (в случае анионной смолы). Такие ионные смолы являются в особенности подходящими для 30 использования в композициях для нанесения электроосаждаемых покрытий. Известен широкий ассортимент электроосаждаемых полимеров, и в способе изобретения его можно использовать до тех пор, пока полимеры будут либо могут быть адаптированы к тому, чтобы быть «диспергируемыми в воде», то есть, адаптированы к тому, чтобы быть 35 солубилизованными, диспергированными либо эмульгированными в воде. Полимер является либо может быть адаптированным к тому, чтобы быть ионным по своей природе, то есть, полимер имеет либо может быть адаптирован к тому, чтобы иметь анионные 40 функциональные группы для придания отрицательного заряда либо катионные функциональные группы для придания положительного заряда.

В конкретном варианте реализации наночастицы примешивают к 45 несолубилизованной, но, тем не менее, диспергируемой в воде, содержащей растворитель смолы в присутствии органического растворителя до формирования микрочастиц в присутствии водной среды. В альтернативном варианте наночастицы можно примешивать к любому представителю, выбираемому из имеющих ионные группы 50

пленкообразующих смол (то есть, полимеров), описанных далее в связи композициями для нанесения электроосаждаемых покрытий.

Настоящее изобретение также предлагает композицию для нанесения электроосаждаемого покрытия, включающую фазу смолы, диспергированную в водной среде. Фаза смолы содержит (а) электроосаждаемую смолу, содержащую атомы активного водорода и имеющую ионные группы, (b) отвердитель, имеющий функциональные группы, реакционно-способные по отношению к атомам активного водорода у (а); и (с) стабильную водную дисперсию композитных микрочастиц, полученных по любому из способов, описанных выше.

Примерами пленкообразующих смол, подходящих для использования в анионных композициях для нанесения электроосаждаемых покрытий, являются полимеры, имеющие группы карбоновой кислоты, такие как продукт реакции либо аддукт между сложным эфиром жирных кислот высыхающего масла либо полувысыхающего масла и дикарбоновой кислотой либо ангидридом; и продукт реакции между сложным эфиром жирной кислоты, ненасыщенной кислотой либо ангидридом, с одной стороны, и с другой стороны, любыми дополнительными ненасыщенными модифицирующими соединениями, которые, помимо того, вступают в реакцию с полиолом. Кроме того, подходящими являются, по меньшей мере, частично нейтрализованные интерполимеры сложных гидроксилалкиловых эфиров ненасыщенных карбоновых кислот, ненасыщенной карбоновой кислоты и, по меньшей мере, одного другого мономера с ненасыщенностью этиленового типа. Еще одна подходящая электроосаждаемая смола включает алкид-аминопластовый носитель, то есть, носитель, содержащий алкидную смолу и аминоальдегидную смолу. А еще одна композиция анионной электроосаждаемой смолы содержит смешанные сложные эфиры полиольной смолы. Данные композиции подробно описываются в патенте США № 3749657 в столбце 9, в строках от 1 до 75 и в столбце 10, в строках от 1 до 13, из которых все, таким образом, включаются в настоящий документ для справки. Также возможно использование и других кислотных функциональных полимеров, таких как фосфатированный полиэпоксид либо фосфатированные акриловые полимеры, которые являются хорошо известными специалистам в соответствующей области. Такие полимеры могут быть солюбилизованы под действием основания с получением групп кислых солей.

Смола может быть катионной и способной к осаждению на катоде. Примеры таких катионных смол включают те полимеры, которые имеют либо могут быть адаптированными к тому, чтобы иметь группы аминной соли, такие как солюбилизованные под действием кислоты продукты реакции между полиэпоксидами и

первичными либо вторичными аминами, такие как те, что описываются в патентах США №№ 3663389; 3984299; 3947338; и 3947339. Обычно данные смолы, имеющие группы аминной соли, используют в комбинации с блокированным изоцианатным отвердителем.

5 Изоцианат может быть полностью блокированным, как это описывается в вышеупомянутом патенте США № 3984299, либо изоцианат может быть частично блокированным и подвергнутым реакции с основной цепью смолы, таким как описанный в патенте США № 3947338. Кроме того, в качестве пленкообразующей смолы возможно
10 использование однокомпонентных композиций, описанных в патенте США № 4134866 и работе DE-OS № 2707405. Помимо продуктов реакции между эпоксидом и амином пленкообразующие смолы также можно выбирать из катионных акриловых смол, таких
15 как те, что описываются в патентах США №№ 3455806 и 3928157.

Помимо данных смол, имеющих группы аминной соли, также могут быть использованы и смолы, имеющие группы четвертичной аммониевой соли. Примерами
20 данных смол являются те, которые получают в результате проведения реакции между органическим полиэпоксидом и третичной аминной солью. Такие смолы описываются в патентах США №№ 3962165; 3975346; и 4001101. Примерами других катионных смол являются смолы, имеющие группы третичной сульфониевой соли, и смолы, имеющие
25 группы четвертичной фосфониевой соли, такие как те, что описываются в патентах США №№ 3793278 и 3984922, соответственно. Кроме того, возможно использование пленкообразующих смол, которые отверждаются в результате протекания
30 перезтерификации. Кроме того, возможно использование катионных смол, полученных из оснований Манниха, таких как те, которые описываются в патенте США № 4134932.

Смолы, для которых настоящее изобретения является в особенности эффективным, представляют собой те положительно заряженные смолы, которые имеют первичные
35 и/или вторичные аминогруппы. Такие смолы описываются в патентах США №№ 3663389; 3947339; и 4116900. В патенте США № 3947339 поликетиминовое производное полиамина, такого как диэтилентриамин либо триэтилентетраамин, вводят в реакцию с
40 полиэпоксидом. Если продукт реакции подвергнуть нейтрализации под действием кислоты и диспергированию в воде, то тогда будут образовываться свободные первичные аминогруппы. Кроме того, эквивалентные продукты получают тогда, когда полиэпоксид
45 вводят в реакцию с избытком полиаминов, таких как диэтилентриамин и триэтилентетраамин, а избыточный полиамин из реакционной смеси отгоняют в вакууме. Такие продукты описываются в патентах США №№ 3663389 и 4116900.

Фаза смолы электроосаждаемой композиции дополнительно содержит (b)
50 отвердитель, адаптированный для введения в реакцию с группами активного водорода

ионной электроосаждаемой смолы (а), описанной непосредственно перед этим. Для данной цели подходящими являются как блокированные полиизоцианатные, так и аминопластовые отвердители, такие как любые из тех, что были описаны ранее.

Полиизоцианаты могут быть полностью блокированными, как те, что описаны в патенте США № 3984299 в столбце 1, в строках от 1 до 68, в столбце 2 и в столбце 3, в строках от 1 до 15, либо частично блокированными и вступившими в реакцию с основной цепью полимера, как те, что описаны в патенте США № 3947338 в столбце 2, в строках от 65 до 68, в столбце 3 и в столбце 4, в строках от 1 до 30, которые, таким образом, включаются в настоящий документ для справки.

Такие композиции для нанесения электроосаждаемых покрытий можно наносить на любых представителей, выбираемых из широкого ассортимента электропроводящих субстратов, по любым из способов электроосаждения, хорошо известных на современном уровне техники.

Способы получения водных дисперсий микрочастиц, содержащих наночастицы настоящего изобретения, позволяют получить стабильные дисперсии микрочастиц, характеризующихся однородно небольшим размером частиц. Такие дисперсии микрочастиц являются подходящими для использования в композициях для нанесения покрытий, в том числе композиций для нанесения электроосаждаемых покрытий, где они могут обеспечить улучшенное формирование цвета и получение эксплуатационных характеристик, таких как влагостойкость, стойкость к царапанию, прозрачность пленки и тому подобное.

Изобретение иллюстрируют нижеследующие примеры, которые не должны восприниматься в качестве ограничения изобретения и сведения его к своим подробным описаниям. Все части и процентные отношения в примерах, а также во всем описании изобретения, являются массовыми, если только не будет указано другого.

ПРИМЕРЫ

Пример А

Полиуретановый форполимер

Данный пример описывает получение полиуретанового форполимера, который впоследствии использовали для получения соответствующих дисперсии пигмента из примера I и латексов из примеров 1 и 2. Полиуретан получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Эквиваленты	Масса (граммы)
Загрузка I		
N-метилпирролидинон		671,0
Диметилпропионовая	9,0	603,6

	кислота (ДМПК)		
	Трифенилфосфит		6,0
	Дилаурат дибутилолова		6,0
	Загрузка II		
5	Гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА)	4,5	585,6
	Бутилированный гидрокситолуол		6,0
	Поли(бутиленоксид) ¹	6,0	3000,0
10	Загрузка III		
	Тетраметилксилилендиизоцианат (ТМКДИ)	15,0	1831,5
	Загрузка IV		
	Бутилакрилат		355,0
15	Загрузка V		
	Бутилакрилат		2645,0

¹ Поли(бутиленоксид) характеризовался среднечисленной молекулярной массой, равной 1000.

Полиуретановый форполимер получали в четырехгорлой круглодонной колбе, оснащенной электронным температурным зондом, механической мешалкой, холодильником и колбонагревателем. Загрузку I перемешивали в колбе при температуре, равной 100°C, до тех пор, пока вся твердая фаза не растворялась. Добавляли загрузку II и смесь повторного нагревали до 100°C. В течение периода времени продолжительностью в 3 часа добавляли загрузку III. Загрузку IV использовали для промывания загрузочной воронки, содержащей ТМКДИ, а температуру смеси после этого выдерживали на уровне 100°C еще в течение 90 минут. Загрузку V добавляли для получения 60 %-ного раствора, характеризующегося вязкостью по Гарднеру-Хольдту T+ и кислотным числом 25,8.

Пример В

Форполимер на основе сложного полиэфира

Данный пример описывает получение форполимера на основе сложного полиэфира, который впоследствии использовали для получения соответствующих латексов из примеров 1 и 2. Сложный полиэфир получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Эквиваленты	Масса (граммы)
Загрузка I		
1,6-гександиол	64,30	3800,0
Малеиновый ангидрид	14,68	720,0
Адипиновая кислота	9,86	720,0
Изофталевая кислота	23,60	1960,0
Оксид дибутилолова		7,2
Трифенилфосфит		14,4
Загрузка II		
Бутилакрилат		1084,0
Гидроксипропилметакрилат		542,0
IONOL ¹		14,4

¹ Бутилированный гидрокситолуол, коммерчески доступный в компании Shell Chemical Co..

Форполимер на основе простого полиэфира получали в четырехгорлой круглодонной колбе, оснащенной электронным температурным зондом, механической мешалкой, холодильником, устройством для продувки сухого азота и колбонагревателем. Загрузку I перемешивали в колбе при температуре, равной 220°C, до тех пор, пока не собирали 712 мл дистиллята, а кислотное число не уменьшалось до 4,8 КОН/грамм. Материал охлаждали до 85°C и примешивали загрузку II. Конечный продукт представлял собой светло-желтую жидкость, характеризующуюся вязкостью по Гарднеру-Хольдту U+, кислотным числом 3,8 КОН/грамм, среднечисленной молекулярной массой (M_N) 1516, среднемассовой молекулярной массой (M_w) 2767 и уровнем содержания нелетучих компонентов 77,6% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример С

Полиуретан/мочевинный форполимер

Данный пример описывает получение полиуретан/мочевины, которую впоследствии использовали для получения соответствующих латексов из примеров 3 и 5. Полиуретан/мочевину получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Эквиваленты	Масса (граммы)
Загрузка I		
N-метилпирролидинон		232,7
Гидроксизтилметакрилат	1,0	130,1
Диметилпропионовая кислота	4,0	268,3
Трифенилфосфит		2,6
Дилаурат дибутилолова		2,6
Бутилированный гидрокситолуол		2,6
Загрузка II		
Поли(бутиленоксид) ¹	2,0	1000,0
Загрузка III		
4,4'-метиленбис(циклогексизоцианат)	8,0	1048,0
Загрузка IV		
Бутилакрилат		200,0
Загрузка V		
Диэтаноламин	1,0	105,1
Загрузка VI		
Метилметакрилат		930,6
Бутилакрилат		730,6

¹ Поли(бутиленоксид) характеризовался среднечисленной молекулярной массой, равной 1000.

Полиуретан/мочевину получали в четырехгорлой круглодонной колбе, оснащенной электронным температурным зондом, механической мешалкой, холодильником и

колбонагревателем. Загрузку I перемешивали в колбе при температуре, равной 100°C, до тех пор, пока вся твердая фаза не растворилась. Добавляли загрузку II и смесь охлаждали до 80°C. В течение периода времени продолжительностью в 15 минут добавляли загрузку III. Загрузку IV использовали для промывания загрузочной воронки, содержащей изоцианат, а температуру смеси после этого выдерживали на уровне 90°C еще в течение 3 часов. Загрузку V добавляли в течение периода времени продолжительностью в десять минут с последующим добавлением загрузки VI. Конечный раствор характеризовался вязкостью по Гарднеру-Хольдту Z5+, кислотным числом 23,6 и уровнем содержания нелетучих компонентов 56,3 % согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример D

Акриловый диспергатор

Данный пример описывает получение акрилового диспергатора, который впоследствии использовали для получения соответствующей дисперсии пигмента из примера J. Акриловый диспергатор получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Магнезол	20,0
Толуол	120,0
Загрузка II	
2,2'-дипиридил	7,5
Порошкообразная медь (0)	6,1
Загрузка III	
Пара-толуолсульфонилхлорид	30,4
Загрузка IV	
Бензилметакрилат	169,2
Простой глицидилизопропиловый эфир	20,0
Загрузка V	
MPEG (550) MA	888,3
Толуол	250,0

Загрузку I перемешивали в колбе объемом 2 литра, снабженной воздушной мешалкой, термопарой и устройством для проведения азеотропной перегонки. Загрузку I нагревали до образования флегмы и в азеотропных условиях отгоняли воду. После этого загрузку I охлаждали и помещали в атмосферу азота. Надлежащим образом добавляли загрузки II и III при сохранении атмосферы азота. Загрузку IV добавляли в загрузочную воронку и перед добавлением ее, используя азот, продували в течение 15 минут. В реакционную колбу добавляли загрузку IV и смесь осторожно нагревали до 70°C. Тогда, когда уровень содержания твердой фазы достигал 60,7%, в загрузочную воронку загружали и, используя азот, в течение 15 минут продували загрузку V. Загрузку V добавляли в реакционную смесь в течение 30 минут при выдерживании температуры

реакции, равной 70°C. Реакционную смесь нагревали в течение 6 часов, а после этого охлаждали и перемешивали в течение ночи в атмосфере азота. Реакционную смесь разбавляли, используя 500 г толуола, а после этого отфильтровывали через спекшийся материал магнезола для удаления остаточного катализатора. Растворитель удаляли под вакуумом и получали смолу при уровне содержания твердой фазы 98,4 %. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) составляла 7469. Среднемассовая молекулярная масса (M_w) составляла 9212. Величина M_w/M_n составляла 1,2.

Пример Е

Полиуретан/мочевиновый диспергатор

Данный пример описывает получение полиуретан/мочевинового диспергатора, который впоследствии использовали для получения латекса из примера б. Полиуретан/мочевиновый диспергатор получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Эквиваленты	Масса (граммы)
Загрузка I		
N-метилпирролидинон		160,6
Гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА)	0,50	65,1
Диметилпропионовая кислота (ДМПК)	2,50	167,7
Трифенилфосфит		1,6
Дилаурат дибутилолова		1,6
Бутилированный гидрокситолуол		1,6
Загрузка II		
Поли(бутиленоксид) ¹	2,0	500,0
Загрузка III		
Метиленбис(4-циклогексизоцианат)	12,0	786,0
Загрузка IV		
Деионизованная вода		2107,4
Диметилэтаноламин	1,00	52,6
Простой пропиленгликольмонобутиловый эфир		160,6
Этилендиамин	2,0	30,1

¹ Поли(бутиленоксид) характеризовался среднечисленной молекулярной массой, равной 1000.

Загрузку I перемешивали в колбе при температуре, равной 100°C, до тех пор, пока вся твердая фаза не растворялась. Добавляли загрузку II и смесь повторно нагревали до 50°C. В течение периода времени продолжительностью в 15 минут добавляли загрузку III и получающуюся в результате смесь выдерживали при 90°C в течение 3 часов. Загрузку IV перемешивали в отдельной колбе и нагревали до 60°C. Реакционный продукт для

загрузок I, II и III добавляли к загрузке IV и получающуюся в результате смесь охлаждали до комнатной температуры. Конечный продукт представлял собой белую эмульсию, характеризующуюся кислотным числом 16,3, вязкостью по Брукфильду 763 пуаза (шпиндель № 5 при 12 об./мин), величиной pH 7,3 и уровнем содержания нелетучих компонентов 38,8% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример E1

Полиуретан/мочевинный диспергатор

Данный пример описывает получение полиуретан/мочевинного диспергатора, который впоследствии использовали для получения соответствующей водной дисперсии микрочастиц из примеров 7 и 8. Полиуретан/мочевинный диспергатор получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Эквиваленты	Масса (граммы)
Загрузка I		
N-метилпирролидинон		269,8
Гидроксизтилметакрилат (ГЭМА)	0,70	91,1
Диметилпропионовая кислота (ДМПК)	3,50	234,7
Трифенилфосфит		2,2
Дилаурат дибутилолова		2,2
Бутилированный гидрокситолуол		2,2
Загрузка II		
Поли(бутиленоксид) ¹	1,40	700,0
Загрузка III		
Метиленбис(4-циклогексизоцианат)	8,40	1100,4
Загрузка IV		
Бутилметакрилат		481,8
Загрузка V		
Бутилакрилат		642,5
Загрузка VI		
Деионизованная вода		4263,3
Диметилэтанолламин	1,40	124,7
Диэтанолламин	0,70	73,6
Этилендиамин	1,40	42,1

¹ Поли(бутиленоксид) характеризовался среднечисленной молекулярной массой, равной 1000.

Загрузку I перемешивали в колбе при температуре, равной 100°C, до тех пор, пока вся твердая фаза не растворялась. Добавляли загрузку II и смесь повторно нагревали до 70°C. В течение периода времени продолжительностью в 15 минут добавляли загрузку III с последующим непосредственным добавлением загрузки IV. Получающуюся в результате смесь выдерживали при 90°C в течение 3 часов, а после этого добавляли загрузку V. Загрузку VI перемешивали в отдельной колбе и нагревали до 70°C.

Реакционный продукт для загрузок I, II, III, IV и V добавляли к загрузке VI и получающуюся в результате смесь охлаждали до комнатной температуры. Конечный продукт представлял собой белую эмульсию, характеризующуюся кислотным числом 12,4, вязкостью по Брукфильду 2,9 пуаза (шпиндель № 2 при 60 об./мин), величиной pH 7,3 и уровнем содержания нелетучих компонентов 29,2% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример F

Дисперсии пигментов нанометровых размеров

Данный пример описывает получение дисперсии синего фталоцианинового пигмента PB 15 : 3 нанометровых размеров, которую впоследствии использовали для получения дисперсии из примера 1. Дисперсию пигмента получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
SOLSPERSE 27000 ¹	45,0	45,0
Деионизованная вода	205,0	---
80 %-ный водный раствор 2-диметиламино-2-метил-1-пропанол	3,0	---
Пигмент PB 15 : 3 ²	80,0	80,0

¹ Гипердиспергатор SOLSPERSE 27000, коммерчески доступный в компании Lubrizol Corp..

² PB 15 : 3, синий фталоцианиновый пигмент, коммерчески доступный в компании BASF Corp..

Перечисленные выше ингредиенты перемешивали в охлаждаемом водой, снабженном рубашкой химическом стакане из нержавеющей стали объемом один литр и внутренним диаметром 9,9 см. Ингредиенты перемешивали при использовании устройства Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000, снабженного лопастью Коулса размером 3,8 см. В качестве мелющих тел для смеси использовали 294,8 г стеклянной дроби. Стеклянная дробь характеризовалась средним диаметром, равным 71 микрону, и она является доступной в компании Potters Glass, Inc..

Смесь размалывали при 6000 об./мин в течение 25 часов. Прохождение размалывания отслеживали, проводя измерение видимых спектров образцов и наблюдая уменьшение поглощения при длине волны 400 нанометров. В ходе размалывания, для компенсации увеличения вязкости смеси, по мере надобности добавляли дополнительные 152,0 г деионизованной воды. Кроме того, к смеси добавляли 300,0 г стеклянной дроби, 33,0 г Solsperse 27000 и 0,8 г 2-диметиламино-2-метил-1-пропанола в дополнение к количествам, перечисленным в приведенной выше таблице. Смесь отфильтровывали через 5-микронный фетровый мешок для удаления стеклянной дроби. Продукт

характеризовался уровнем содержания нелетучих компонентов 38,7% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример G

Дисперсия желтого пигмента PY128 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение дисперсии желтого пигмента PY128 нанометровых размеров, которую впоследствии использовали для получения дисперсии из примера 2. Дисперсию пигмента получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
SOLSPERSE 27000	80,0	80,0
Деионизованная вода	290,0	---
80 %-ный водный раствор 2-диметиламино-2-метил-1-пропанол	3,8	---
Пигмент PY128 ¹	80,0	80,0

¹ PY128, желтый пигмент, коммерчески доступный в компании CIBA.

Перечисленные выше ингредиенты перемешивали в охлаждаемом водой, снабженном рубашкой химическом стакане из нержавеющей стали объемом один литр и внутренним диаметром 9,9 см. Ингредиенты перемешивали при использовании устройства Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000, снабженного гладкой лопастью из пластика размером 7,6 см. В качестве мелющих тел для смеси использовали 300,0 г стеклянной дроби. Стеклянная дробь характеризовалась средним диаметром, равным 71 микрону. Дробь является доступной в компании Potters Glass, Inc..

Смесь размалывали при 6000 об./мин в течение 13 часов. Прохождение размалывания отслеживали, проводя измерение видимых спектров образцов и наблюдая уменьшение поглощения при длине волны 500 нанометров. В ходе размалывания, для компенсации увеличения вязкости смеси, по мере надобности добавляли 230,0 г дополнительной воды, а также добавляли 300,0 г дополнительной стеклянной дроби. Смесь отфильтровывали через 5-микронный фетровый мешок для удаления стеклянной дроби. Продукт характеризовался уровнем содержания нелетучих компонентов 29,3% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример H

Дисперсия пигмента на основе технического углерода Emperog 2000

Данный пример описывает получение дисперсии пигмента на основе технического углерода Emperog 2000, которую впоследствии использовали для получения дисперсии из примера 3. Дисперсию пигмента получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
PETROLITE D1038 ¹	40,0	4,0
Деионизованная вода	48,5	---
SURFYNOL 104E ²	0,5	0,25
Emperor 2000 ³	10,5	10,5
ВУК 024 ⁴	0,5	0,5

¹ Petrolite D1038, диспергатор на основе этоксилированного полиэтилена, коммерчески доступный в компании Baker Petrolite.

² Surfynol 104E, поверхностно-активное вещество, коммерчески доступное в компании Air Products, Inc..

³ Emperor 2000, пигмент на основе технического углерода, коммерчески доступный в компании Cabot Corp..

⁴ Вук 024, полисилоксан, коммерчески доступный в компании Вук Chemie.

Ингредиенты размалывали в устройстве FrymaKoruma Coball-Mill при использовании титановых сфер размером 1 мм. Смесь размалывали в течение 30 минут при 2500 об./мин при расходе 9 литр/час. Продукт характеризовался уровнем содержания нелетучих компонентов 14,2% согласно измерению при 110°C в течение одного часа и вязкостью, соответствующей 30 секундам при измерении с использованием воронки #4 DIN.

Пример I

Дисперсия синего фталоцианинового пигмента PB 15 : 3 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение дисперсии синего фталоцианинового пигмента PB 15 : 3 нанометровых размеров, которую впоследствии использовали для получения дисперсии из примера 4. Дисперсию пигмента получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
Деионизованная вода	8482,1	---
IGEPAL CO-897 ¹	127,0	88,9
Диметилэтаноламин	221,8	---
Простой пропиленгликольмонобутиловый эфир	884,5	---
Полиуретан из примера А	5307,0	3184
Соевый лецитин	176,9	176,9
Уайт-спириты	884,5	---
Додецилбензолсульфоновая кислота ²	253,6	177,5
Пигмент PB 15 : 3	2358,7	2358,7

¹ IGEPAL CO-897, неионное поверхностно-активное вещество, коммерчески доступное в компании Rhodia.

² Додецилбензолсульфоновая кислота представляет собой 70%-ный раствор в изопропанол.

Ингредиенты истирали в мельнице Advantis V15 Drais, содержащей мелющие тела YTZ размером 0,3 мм. Смесь размалывали при 1650 об./мин в течение совокупного времени пребывания, равного 157 минутам. Прохождение размалывания отслеживали,

проводя измерение видимых спектров образцов и наблюдая уменьшение поглощения при длине волны 400 нанометров. В ходе размалывания порции смеси отбирали и поэтапно добавляли Solsperse 27000 с получением конечной смеси, которая содержала 12,28% пигмента и 2,67% Solsperse 27000.

Пример J

Дисперсия хинакридонового пигмента PR122 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение дисперсии хинакридонового пигмента PR122 нанометровых размеров, которую впоследствии использовали для получения дисперсии из примера 5. Дисперсию пигмента получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
Акриловый диспергатор из примера D	15,2	15,0
Деионизованная вода	120,0	---
Пигмент PR122 ¹	15,0	15,0

¹ PR122, хинакридоновый пигмент, коммерчески доступный в компании Sun Chemical.

Ингредиенты перемешивали в охлаждаемом водой, снабженном рубашкой химическом стакане из нержавеющей стали объемом один литр и внутренним диаметром 9,9 см при использовании устройства Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000, снабженного лопастью Коулса размером 3,8 см. В качестве мелющих тел для смеси использовали 600,0 г стеклянной дроби. Стеклянная дробь характеризовалась средним диаметром, равным 71 микрону. Дробь является доступной в компании Potters Glass, Inc.. Смесь размалывали при 8000 об./мин в течение 13 часов. Прохождение размалывания отслеживали, проводя измерение видимых спектров образцов и наблюдая уменьшение поглощения при длине волны 400 нанометров. В ходе размалывания, для компенсации увеличения вязкости смеси, по мере надобности добавляли 25,0 г дополнительной воды. Смесь отфильтровывали через 1-микронный фетровый мешок для удаления стеклянной дроби. Продукт характеризовался уровнем содержания нелетучих компонентов 17,8% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример K

Дисперсия желтого прозрачного пигмента на основе оксида железа PY42 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение дисперсии желтого прозрачного пигмента на основе оксида железа PY42, которую впоследствии использовали для получения водной дисперсии микрочастиц из примера 2. Дисперсию пигмента получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
SOLSPERSE 32000	60,0	60,0
Простой пропиленгликоль- н-пропиловый эфир	164	---
Пигмент PY42 ¹	60,0	60,0

¹ PY42 Sicotrans Yellow L1916, коммерчески доступный в компании BASF.

Перечисленные выше ингредиенты перемешивали в охлаждаемом водой, снабженном рубашкой химическом стакане из нержавеющей стали объемом один литр и внутренним диаметром 9,9 см. Ингредиенты перемешивали при использовании устройства Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000, снабженного гладкой лопастью из пластика размером 7,6 см. В качестве мелющих тел для смеси использовали 1600,0 г гранул Zircoпox с размером 0,8-1,2 мм. Смесь размалывали при 5000 об./мин в течение 2 часов. Смесь отфильтровывали через большую фильтровальную воронку для удаления гранул Zircoпox. Продукт характеризовался уровнем содержания нелетучих компонентов 41,8% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример L

Дисперсия красного прозрачного пигмента на основе оксида железа PR101 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение дисперсии красного прозрачного пигмента на основе оксида железа PR101, которую впоследствии использовали для получения водной дисперсии микрочастиц из примера 2. Дисперсию пигмента получали из смеси нижеследующих ингредиентов при соотношениях, указанных далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
SOLSPERSE 32000	60,0	60,0
Простой пропиленгликоль- н-пропиловый эфир	160	---
Пигмент PR101 ¹	60,0	60,0

¹ PR101 Sicotrans Red L2817, коммерчески доступный в компании BASF Corp..

Перечисленные выше ингредиенты перемешивали в охлаждаемом водой, снабженном рубашкой химическом стакане из нержавеющей стали объемом один литр и внутренним диаметром 9,9 см. Ингредиенты перемешивали при использовании устройства Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000, снабженного гладкой лопастью из пластика размером 7,6 см. В качестве мелющих тел для смеси использовали 1600,0 г гранул Zircoпox с размером 0,8-1,2 мм.

Смесь размалывали при 5000 об./мин в течение 2,5 часов. Смесь отфильтровывали через большую фильтровальную воронку для удаления гранул Zircoпox. Продукт

характеризовался уровнем содержания нелетучих компонентов 39,4% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

5 **Водные дисперсии микрочастиц**

Пример 1

10 10 %-ный пигмент PB 15 : 3 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит синий фталоцианиновый пигмент PB 15 : 3 нанометровых размеров. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Деионизованная вода	256,8
IGEPAL CO-897	3,4
Соевый лецитин	4,8
Диметилэтаноламин	6,3
Додецилбензолсульфоновая кислота ¹	6,9
Полиуретан из примера А	144,0
Сложный полиэфир из примера В	48,0
CYMEL 303 ²	36,0
Этиленгликольдиметакрилат	7,2
Метилметакрилат	14,4
ISOPAR K ³	24,0
Дисперсия синего фталоцианинового пигмента PB 15 : 3 из примера F	210,0
Загрузка II	
Деионизованная вода	36,0
Загрузка III	
Метабисульфит натрия	0,6
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Деионизованная вода	7,2
Загрузка IV	
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,5
Деионизованная вода	14,4
Загрузка V	
Диметилэтаноламин	0,19
Деионизованная вода	0,38

¹ Додецилбензолсульфоновая кислота, 70 % в изопропанол.

² Меламин, коммерчески доступный в компании Cytec Industries, Inc..

³ Алифатический углеводородный растворитель, коммерчески доступный в компании Exxon, Inc..

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Предэмульсию отправляли на рецикл через устройство Microfluidizer® M110T при 8000 фунт/дюйм² (55200 кПа) в течение одного часа и переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку II добавляли в колбу,

используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки III с последующим 30-минутным добавлением загрузки IV. Температура реакционной смеси увеличивалась до 37°C. Температуру уменьшали до 28°C и добавляли загрузку V. Конечная величина pH для дисперсии была равна 8,2, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 37,1%, вязкость по Брукфильду была равна 26 сПз (шпиндель № 1, 50 об./мин), а средний размер частиц составлял 120 нанометров согласно измерению при использовании прибора Zetasizer 1000HS от компании Malvern Instruments, Ltd..

Пример 2

Дисперсия, содержащая PY128 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит желтый пигмент PY128 нанометровых размеров. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Деионизованная вода	214,0
IGEPAL CO-897	2,8
Соевый лецитин	4,0
Диметилэтаноламин	5,0
Додецилбензолсульфоновая кислота ¹	5,7
Полиуретан из примера А	120,0
Сложный полиэфир из примера В	40,0
СУМЕЛ 303	30,0
Этиленгликольдиметакрилат	6,0
Метилметакрилат	12,0
ISOPAR К	20,0
Дисперсия желтого пигмента PY128 из примера G	180,8
Загрузка II	
Деионизованная вода	30,0
Загрузка III	
Метабисульфит натрия	0,5
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Деионизованная вода	6,0
Загрузка IV	
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,4
Деионизованная вода	12,0
Загрузка V	
Диметилэтаноламин	0,4
Деионизованная вода	0,8

¹ Додецилбензолсульфоновая кислота представляет собой 70 %-ный раствор в изопропанол.

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Предэмульсию отправляли на рецикл через устройство Microfluidizer® M110T при 55200 кПа (8000 фунт/дюйм²) в

течение одного часа и переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку II добавляли в колбу, используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки III с последующим 30-минутным добавлением загрузки IV. Температура реакционной смеси увеличивалась до 39°C. Температуру уменьшали до 30°C и добавляли загрузку V. Конечная величина pH для дисперсии была равна 8,2, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 35,5%, вязкость по Брукфильду была равна 28 сПз (шпиндель № 1, 50 об./мин), а средний размер частиц составлял 94 нанометров согласно измерению при использовании прибора Malvern HHPS(1.10) от компании Malvern Instruments, Ltd..

Пример 3

Дисперсия, содержащая пигмент на основе технического углерода нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит пигмент на основе технического углерода Emperor 2000 нанометровых размеров. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Деионизованная вода	294,0
Диметилэтанолламин	3,0
Простой пропиленгликольмонобутиловый эфир	40,0
Полиуретан/мочевина из примера C	152,73
Метилметакрилат	27,46
Бутилакрилат	27,46
Дисперсия пигмента на основе технического углерода Emperor 2000 из примера H	70,0
Загрузка II	
Деионизованная вода	40,0
Загрузка III	
Метабисульфит натрия	0,4
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Деионизованная вода	4,0
Загрузка IV	
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,4
Деионизованная вода	12,0
Загрузка V	
Диметилэтанолламин	2,61

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Предэмульсию отправляли на рецикл через устройство Microfluidizer® M110T при 55200 кПа (8000 фунт/дюйм²) в течение одного часа и переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную

подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку II добавляли в колбу, используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки III с последующим 30-минутным добавлением загрузки IV. Температура реакционной смеси увеличивалась до 53°C. Температуру уменьшали до 30°C и добавляли загрузку V. Конечная величина pH для дисперсии была равна 8,0, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 30,3%, вязкость по Брукфильду была равна 110 сПз (шпindel № 2, 50 об./мин), а средний размер частиц составлял 65 нанометров согласно измерению при использовании прибора Malvern HHPS(1.10) от компании Malvern Instruments, Ltd..

Пример 4

Дисперсия, содержащая 22 % пигмента PB 15 : 3 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит синий фталоцианиновый пигмент PB 15 : 3 нанометровых размеров. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Деионизованная вода	70,0
Дисперсия синего фталоцианинового пигмента PB 15 : 3 из примера I	434,19
Этиленгликольдиметакрилат	6,0
Бутилакрилат	20,0
Метилметакрилат	32,0
ISOPAR K	24,0
Загрузка II	
Деионизованная вода	40,0
Загрузка III	
Метабисульфит натрия	0,4
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Деионизованная вода	4,0
Загрузка IV	
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,4
Деионизованная вода	8,0
Загрузка V	
Диметилэтанолламин	0,8

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Предэмульсию отправляли на рецикл через устройство Microfluidizer® M110T при 55200 кПа (8000 фунт/дюйм²) в течение 30 минут и переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку II добавляли в колбу,

используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки III с последующим 30-минутным добавлением загрузки IV. Температура реакционной смеси увеличивалась до 51°C. Температуру уменьшали до 28°C и добавляли загрузку V. Конечная величина pH для дисперсии была равна 8,0, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 38,4 %, вязкость по Брукфильду была равна 199 сПз (шпиндель № 2, 60 об./мин), а средний размер частиц составлял 136 нанометров согласно измерению при использовании прибора Zetasizer 1000HS от компании Malvern Instruments, Ltd.

Твердая часть данного латекса состояла из 21,7 % пигмента, 69,2 % полимера, 4,1% поверхностно-активного вещества и 4,7% диспергатора пигмента (Solsperse 27000).

Пример 5

Дисперсия, содержащая хинакридоновый пигмент PR 122 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит хинакридоновый пигмент PR 122 нанометровых размеров. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Деионизованная вода	97,8
Диметилэтанолламин	0,47
Полиуретан/мочевина из примера C	29,78
Бутилакрилат	5,35
Метилметакрилат	5,35
Загрузка II	
Дисперсия хинакридонового пигмента PR122 из примера J	104,98
Загрузка III	
Деионизованная вода	40,0
Загрузка IV	
Метабисульфит натрия	0,1
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Деионизованная вода	1,0
Загрузка V	
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,1
Деионизованная вода	5,0
Загрузка VI	
Диметилэтанолламин	0,24
Деионизованная вода	0,48

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. 115.63 г загрузки I отправляли на рецикл через устройство Microfluidizer® M110T при 55200 кПа (8000 фунт/дюйм²) в течение 5 минут с одновременным добавлением загрузки II. Полученную

смесь дополнительно отправляли на циркуляцию в течение 10 минут и затем переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку III добавляли в колбу, используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки IV с последующим 30-минутным добавлением загрузки V. Температура реакционной смеси увеличивалась до 34°C. Температуру уменьшали до 30°C и добавляли загрузку VI. При использовании роторного испарителя воду удаляли до тех пор, пока уровень содержания нелетучих компонентов в дисперсии не становился равным 38,9%. Конечная величина pH для дисперсии была равна 7,6, вязкость по Брукфильду составляла 220 сПз (шпиндель № 4, 50 об./мин), а средний размер частиц был равен 267 нанометрам согласно измерению при использовании прибора Malvern HHPS(1.10) от компании Malvern Instruments, Ltd..

Пример 6

Дисперсия, содержащая белый пигмент Tiona 595 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит пигмент на основе диоксида титана Tiona 595 нанометровых размеров.

Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Простой пропиленгликольмонобутиловый эфир	60,0
Бутилметакрилат	141,0
Гидроксипропилметакрилат	9,0
IGEPAL CO897	8,6
TIONA 595 ¹	312,0
Загрузка II	
Полиуретан/мочевинная дисперсия из примера E	383,5
Деионизованная вода	47,0
Загрузка III	
Деионизованная вода	50,0
Загрузка IV	
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,75
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Деионизованная вода	10,0
Загрузка V	
Метабисульфит натрия	0,75
Деионизованная вода	10,0

¹ Tiona 595, рутиловый диоксид титана, коммерчески доступный в компании Millennium Chemicals, Inc..

Дисперсию пигмента получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Добавляли загрузку II для получения предэмульсии. Предэмульсию отправляли на рецикл через устройство

Microfluidizer© M110T при 55200 кПа (8000 фунт/дюйм²) в течение 10 минут и переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку III добавляли в колбу, используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки IV с последующим 30-минутным добавлением загрузки V. Температура реакционной смеси увеличивалась до 47°C. Конечная величина pH для дисперсии была равна 7,1, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 49,5%, вязкость по Брукфильду была равна 569 сПз (шпindel № 3, 60 об./мин), а средний размер частиц составлял 276 нанометров согласно измерению при использовании прибора Zetasizer 1000HS от компании Malvern Instruments, Ltd..

Пример 7

Дисперсия, содержащая прозрачный желтый оксид железа PY 42 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит пигмент на основе прозрачного желтого оксида железа PY 42. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Деионизованная вода	90,0
Полиуретан/мочевинная дисперсия из примера E1	285,7
Метилметакрилат	80,0
Загрузка II	
Простой пропиленгликольмонобутиловый эфир	36,0
SOLSPERSE 27000	4,2
Дисперсия пигмента на основе желтого оксида железа PY 42 из примера K	20,4
Загрузка III	
Деионизованная вода	30,0
Загрузка IV	
Деионизованная вода	4,0
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Метабисульфит натрия	0,4
Загрузка V	
Деионизованная вода	16,0
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,4

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Предэмульсию отправляли на рецикл через устройство Microfluidizer© M110T при 55200 кПа (8000 фунт/дюйм²) в течение 10 минут при одновременном добавлении загрузки II. Циркуляцию объединенной смеси проводили еще в течение 10 минут и после этого смесь переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником,

электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку III добавляли в колбу, используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки IV с последующим 30-минутным добавлением загрузки V. Температура реакционной смеси увеличивалась до 55°C. Конечная величина pH для дисперсии была равна 7,1, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 37,4%, вязкость по Брукфильду была равна 95,4 сПз (шпиндель № 2, 60 об./мин), а средний размер частиц составлял 115 нанометров согласно измерению при использовании прибора Zetasizer 1000HS от компании Malvern Instruments, Ltd..

Пример 8

Дисперсия, содержащая пигмент на основе прозрачного красного оксида железа PR 101 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит пигмент на основе прозрачного красного оксида железа PR 101. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Деионизованная вода	90,0
Полиуретан/мочевинная дисперсия из примера E1	285,7
Метилметакрилат	80,0
Загрузка II	
Простой пропиленгликольмонобутиловый эфир	36,0
SOLSPERSE 27000	4,2
Дисперсия пигмента на основе красного оксида железа PR 101 из примера L	21,6
Загрузка III	
Деионизованная вода	30,0
Загрузка IV	
Деионизованная вода	4,0
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Метабисульфит натрия	0,4
Загрузка V	
Деионизованная вода	16,0
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,4

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Предэмульсию отправляли на рецикл через устройство Microfluidizer® M110T при 55200 кПа (8000 фунт/дюйм²) в течение 10 минут при одновременном добавлении загрузки II. Циркуляцию объединенной смеси проводили еще в течение 10 минут и после этого смесь переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота.

Загрузку III добавляли в колбу, используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки IV с последующим 30-минутным добавлением загрузки V. Температура реакционной смеси увеличивалась до 55°C. Конечная величина pH для дисперсии была равна 7,0, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 36,3%, вязкость по Брукфильду была равна 145 сПз (шпиндель № 2, 60 об./мин), а средний размер частиц составлял 118 нанометров согласно измерению при использовании прибора Zetasizer 1000HS от компании Malvern Instruments, Ltd..

Пример 9

Дисперсия, содержащая синий фтало-пигмент PB 15 : 1 нанометровых размеров

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит обычно используемый пигмент PB 15 : 1. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Деионизованная вода	30,0
Полиуретан/мочевинная дисперсия из примера E1	385,71
Простой пропиленгликольмонобутиловый эфир	60,0
Бутилакрилат	38,0
Пигментная паста T 142 ¹	192,0
Загрузка II	
Деионизованная вода	30,0
Загрузка III	
Деионизованная вода	10,0
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Метабисульфит натрия	0,4
Загрузка IV	
Деионизованная вода	10,0
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,4

¹ BT-729-D Endurphthalo Blue, пигмент PB 15 : 1; модифицированный полиакрилатный диспергатор EFKA 4550 от компании Efka Chemicals; деионизованная вода (20,2/19,6/60,2 мас. %). Коммерческая доступность в компании PPG Industries.

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Предэмульсию отправляли на рецикл через устройство Microfluidizer® M110T при 55200 кПа (8000 фунт/дюйм²) в течение 15 минут и после этого переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку II добавляли в колбу, используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки III с последующим 30-минутным добавлением загрузки IV. Температура реакционной смеси

увеличивалась до 44°C. Конечная величина рН для дисперсии была равна 7,2, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 33,6%, а вязкость по Брукфильду была равна 1470 сПз (шпиндель № 3, 60 об./мин).

Сравнительный пример 1

Данный сравнительный пример описывает получение композиции черного покрытия основы в результате перемешивания дисперсии пигмента на основе технического углерода из примера Н и композиции стандартной водной акриловой дисперсии. Композицию получали в результате последовательного перемешивания нижеследующих ингредиентов при умеренном взбалтывании:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
SETALUX 6801 ¹	45,81	11,45
Бутилцеллозольв ²	6,44	---
Деионизованная вода	35,12	---
Диметилэтаноламин	0,16	---
SURFYNOL 104E ³	0,95	0,47
JONCRYL 8004 ⁴	1,81	0,59
Дисперсия пигмента на основе технического углерода из примера Н	9,71	1,48

¹ Setalux 6801, водная акриловая дисперсия, коммерчески доступная в компании AKZO NOBEL Resins.

² Растворитель бутилцеллозольв, коммерчески доступный в компании Eastman.

³ Surfynol 104E, поверхностно-активное вещество, коммерчески доступное в компании Air Products, Inc..

⁴ Joncryl 8004, водная акриловая дисперсия, коммерчески доступная в компании S. C. Johnson.

На стальные панели с нанесенным по способу электроосаждения грунтовым покрытием в результате распыления наносили несколько композиций черного покрытия основы. Данные композиции покрытия основы включали T408 Envirobase Black Basecoat и 9700 Global Black Basecoat, из которых оба являются коммерчески доступными в компании PPG Industries, Inc.. Покрытия основы также включали вариант сравнительного примера 1 и дисперсию, содержащую композицию пигмента на основе технического углерода нанометровых размеров из примера 3. Подвергаемые испытанию панели представляли собой холоднокатаные стальные панели (размером 10,16 см на 30,48 см (4 дюйма x 12 дюймов)). На стальные панели наносили наносимое по способу электроосаждения покрытие ED5000, доступное в компании PPG Industries, Inc., и шпатлевку GPXH5379, также доступную в компании PPG Industries, Inc.. Подвергаемые испытанию панели являются доступными под наименованием APR41428 в компании ACT Laboratories, Inc. из Хиллсдейла, Мичиган.

Стальные панели подвергали мокрому шлифованию при использовании наждачной бумаги с номером абразивного материала Р600, промывали, используя воду, и высушивали. Грунтовку распыляли вручную, нанося ее на отшлифованные панели.

Грунтовка представляла собой материал D824 Prime Fill, доступный в компании PPG Industries, Inc.. Грунтовку перемешивали с материалом D852 Prime Fill Catalyst (PPG Industries, Inc.) при объемном соотношении 1 : 1, как это указано в инструкциях, приведенных в спецификации продукта. Панели подвергали термообработке при 60°C (140°F) в течение 30 минут, а после этого оставляли охлаждаться до температуры окружающей среды. Панели еще раз подвергали мокрому шлифованию при использовании наждачной бумаги с номером абразивного материала P600, промывали, используя воду, и высушивали. После этого панели протирали, пользуясь средством DX330 Degreaser, доступным в компании PPG Industries, Inc..

Композиции черного покрытия основы распыляли вручную, нанося их на подготовленные стальные панели при использовании краскораспылителя с подачей краски самотеком DeVilbiss GTI HVLP, оснащенного иглой 413, воздушным соплом 1,2 и крышкой пневмоцилиндра № 2000. Воздушное давление в основании распылителя составляло 2 кг/см³ (28 фунт/дюйм²). Как T408 Envirobase Black Bascoat, так и 9700 Global Black Bascoat подготавливали для нанесения по способу распыления согласно инструкциям в соответствующих спецификациях продуктов. Вариант сравнительного примера 1 и вариант примера 3 латекса распыляли без дополнительного модифицирования.

Каждую композицию черного покрытия основы наносили в виде двух покрытий при проведении быстрого испарения продолжительностью приблизительно 5 минут между нанесениями покрытий при температуре, приблизительно равной 21°C (70°F), и при относительной влажности, приблизительно равной 40%. Черно-белая диаграмма укрывистости свидетельствовала о том, что формирующаяся пленка покрытия основы обеспечивала полную укрывистость для субстрата. Перед нанесением бесцветного покрытия покрытие оставляли в покое для прохождения быстрого испарения в условиях окружающей среды приблизительно в течение 30 минут.

Бесцветное покрытие распыляли вручную, используя при нанесении тот же самый краскораспылитель, что и использованный для нанесения черных покрытий основы. Бесцветное покрытие представляло собой материал Concept® DCU2021 Urethane Clear, доступный в компании PPG Industries, Inc.. Бесцветное покрытие перемешивали с материалами DCX61 High Solids Hardener (PPG Industries, Inc.) и D871 Medium Thinner (PPG Industries, Inc.) при объемном соотношении 3 : 1 : 0,5. Бесцветное покрытие наносили в виде двух покрытий при проведении быстрого испарения в условиях окружающей среды продолжительностью 10 минут между нанесениями покрытий при температуре, приблизительно равной 21°C (70°F), и относительной влажности,

приблизительно равной 40%. Получали толщину сухой пленки, равную приблизительно от 50 до 55 микрометров (приблизительно 1,97-2,17 мила). Перед проведением испытаний панели оставляли в покое в горизонтальном положении для прохождения отверждения в условиях окружающей среды в течение 7 дней.

Для подвергнутых отверждению панелей с нанесенными слоями как покрытия основы, так и бесцветного покрытия проводили измерения степени черного при использовании прибора Minolta CM-3600d Spectrophotometer. Измерения для панелей проводили при использовании лабораторной аппаратуры для измерения окраски CIE при угле в 10 градусов под источником дневного света D65.

Цветовое пространство для аппарата CIELab определяли через параметры L, a и b. "L" представляет собой меру светлого/темного, при этом меньшее число обозначает более темную окраску. "b" представляет собой меру синего/желтого, при этом меньшее число обозначает более синюю окраску. "a" представляет собой меру красного/зеленого, при этом меньшее число обозначает более зеленую окраску. L, a и b автоматически рассчитывали из измеренных значений трехкоординатной системы X, Y, Z, беря за основу нижеследующие уравнения: $L = 116f(Y/Y_n) - 16$; $a = 500[f(X/X_n) - f(Y/Y_n)]$; $b = 200[f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)]$, где X_n , Y_n и Z_n представляют собой координаты стандартного белого образца, который используют для калибрования прибора перед использованием.² (Смотрите работу Colloins, P. et al., *New Chemical Modification Technology Offers Breakthrough in Carbon Black Pigments for Automotive Coatings*, Paper No. 980714 (1998).)

Для того, чтобы получить результаты измерений, которые являются представительными величинами для восприятия человеком «степени черного», K. Lippok-Lohmer разработал цветозависимое значение степени черного (M_c). (Смотрите работу Lippok-Lohmer, K., *Farbe+Lacke*, 92, p. 1024 (1986).)

$M_c = 100[\log(X_n/X) - \log(Z_n/Z) + \log(Y_n/Y)]$. Где более высокое значение M_c коррелирует с восприятием человеком повышенной степени черного. Значение M_c привели далее, используя значения L, a и b, полученные из измерений с использованием спектрофотометра.

Таблица 1

Образец	Описание черного покрытия основы	Толщина сухой пленки (милы) [мкм]	L	a	B	Mc
1 *	Envirobase T408 ¹ #010584026	0,28-0,36 [7,1-9,1]	25,65	- 0,06	- 0,74	134,83
2 *	Black Basecoat (смотрите	0,35-0,38 [8,9-9,7]	25,29	0,00	- 0,9	136,22

	таблицу 1)					
3	Описание из примера 3	1,59-1,75 [40,4-44,4]	25,07	0,03	- 0,80	136,72
4 *	Global D9700 ² #G4 1995	0,51-0,56 [13,0-14,2]	25,30	- 0,02	- 0,64	135,73

* Указывает на сравнительный пример.

¹ T408 Envirobase Black Bascoat является коммерчески доступным в компании PPG Industries, Inc..

² Global D9700 Bascoat Black является коммерчески доступным в компании PPG Industries, Inc..

Данные по измерению степени черного, представленные в приведенной выше таблице 1, иллюстрируют то, что дисперсия, соответствующая настоящему изобретению, содержащая технический углерод нанометровых размеров из примера 3, характеризуется наиболее высоким значением Mc среди черных покрытий основы, подвергнутых оценке при проведении того же самого измерения. Данное более высокое значение коррелирует с восприятием человеком повышенной степени черного.

Пример 10

Жидкие композиции для нанесения покрытий из примеров 1 и 2 (смотрите ниже) получали для нанесения по способу распыления при использовании водной дисперсии микрочастиц из примеров 7 и 8, соответственно. Композиции для нанесения покрытий получали в результате последовательного перемешивания ингредиентов из таблицы 2 при умеренном взбалтывании.

Таблица 2

Ингредиенты	Образец 1		Образец 2	
	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
Дисперсия из примера 7	68,79	25,89	---	---
Дисперсия из примера 8	---	---	68,93	25,89
Диизопропиламин	0,43	---	0,43	---
Раствор AQUAFLOW NLS210 ³	1,15	0,13	1,15	0,13
BAYSILONE 3739 ⁴	0,23	0,17	0,23	0,17
WR-43-4942 ⁵	6,96	2,61	6,96	2,61
Деионизованная вода	22,00	---	22,00	---

³ Aquaflow NLS 210, модификатор реологии, коммерчески доступный в компании Hercules, Inc., использовали для получения нижеследующего предварительного раствора: деионизованная вода; простой диэтиленгликольмонобутиловый эфир; Aquaflow NLS 210 при массовом соотношении 20/5/20, соответственно.

⁴ Baysilone 3739, модифицированный с использованием простого полиэфира метилполисилоксан, коммерчески доступный в компании Bayer Corporation.

⁵ Разбавляемая водой полиуретановая смола, полученная из дигидразида адипиновой кислоты, диметилпропионовой кислоты, поли(тетраметилэфира)гликоля на основе простого эфира, изофорондиизоцианата (массовое соотношение 3,0/6,1/68,2/22,7), при уровне содержания твердой фазы 37,5% в смеси диметилэтаноламина, метилэтилкетона и деионизованной воды (массовое соотношение 2,6/0,8/96,6).

Композиции для нанесения покрытий из примера 1 и примера 2 распыляли вручную, нанося их на полированные панели из алюминиевого сплава 5252 при использовании краскораспылителя с подачей краски самотеком DeVilbiss GTI HVLP, оснащенного иглой 413, воздушным соплом 1,2 и крышкой пневмоцилиндра № 2000. Воздушное давление в основании распылителя составляло 2 кг/см^3 (28 фунт/дюйм²). Образец 1 и образец 2 распыляли вручную при нанесении без дополнительного модифицирования.

Каждую жидкую композицию для нанесения покрытия наносили в виде двух покрытий при проведении быстрого испарения продолжительностью приблизительно 10 минут между нанесениями покрытий при температуре, приблизительно равной 21°C (70°F), и при относительной влажности, приблизительно равной 68%. Перед проведением испытаний панели оставляли в покое в горизонтальном положении для прохождения отверждения в условиях окружающей среды в течение 4 дней.

Подвергнутые отверждению панели подвергали испытаниям для определения блеска при угле 20 градусов, толщины сухой пленки и твердости по Кенигу. Внимание обращали также и на результаты общих наблюдений при визуальном осмотре отвержденных пленок. Блеск при угле 20 градусов измеряли при использовании прибора для измерения блеска ВУК Gardner micro-TRI-gloss. Толщину сухой пленки измеряли при использовании прибора Fisherscope MMS (многоизмерительная система). Для измерения толщины сухой пленки для каждого нанесенного покрытия выбирали подходящий зонд. Значение приводили в таблице 2 в милах. Твердость по Кенигу измеряли при использовании прибора Byk Gardner Pendulum Hardness Tester.

Методика проведения испытания для определения твердости по Кенигу начиналась с размещения на консоли стандарта в виде стеклянного блока. Оборудование должно быть расположенным горизонтально. После этого шарики шарового шарнира маятника очищали в результате протирания при помощи мягкой ткани, увлажненной при использовании растворителя на основе уайт-спирита, и обеспечения их полного высыхания. Маятник осторожно опускали на стандарт в виде стеклянного блока. После этого без бокового смещения оси шарнира маятник отклоняли на 6 градусов и оставляли в покое на ограничителе хода на консоли оборудования. Маятник высвобождали и одновременно запускали счетчик. Регистрировали время (в секундах), и оно должно было составлять 250 ± 10 секунд для того, чтобы обеспечить соответствие оборудования его техническому описанию.

Как только проверку заканчивали, на столике консоли размещали панель, подвергаемую испытанию, при обращении пленки нанесенного покрытия кверху. Ту же

самую методику, используемую для проверки оборудования, повторяли для проведения измерений для панели, подвергаемой испытанию. Время (в секундах) соответствовало твердости пленки. Большее значение соответствовало более твердой пленке.

5 Результаты для описанных испытаний приведены в таблице 3, представленной далее.

Таблица 3

Образец	Толщина сухой пленки (милы) [мкм]	Блеск, 20 градусов	Твердость по Кенигу (секунды)
1	1,71-1,87 [43,4-47,5]	85	115
2	1,00-1,10 [25,4-27,9]	87	80

15 Композиции для нанесения покрытий как из примера 1, так и из примера 2 при визуальном осмотре на отполированном алюминиевом субстрате имели внешний вид, характеризующийся наличием прозрачности, что обеспечивало получение эффекта
20 металлических латуни и меди, соответственно.

Пример 11

25 Жидкую композицию для нанесения покрытия из примера 3 получали при использовании дисперсии из примера 9. Композицию для нанесения покрытия получали в результате последовательного перемешивания нижеследующих ингредиентов при умеренном взбалтывании.

Таблица 4

Ингредиенты	Образец 3	
	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
Латекс из примера 9	87,45	29,86
35 Диизопропилам ин	0,43	---
Раствор AQUAFLOW NLS210	1,15	0,13
40 BAYSILONE 3739	0,23	0,17
WR-43-4942	6,96	2,61
Деионизованная вода	22,00	---

45 Композицию образца 3 вручную перемешивали с материалом Envirobase T483 Medium Aluminum, коммерчески доступным в компании PPG Industries, Inc., при соотношении между массой синего пигмента и массой алюминиевого пигмента 1 : 1 и получали композицию образца 5. Образец 5 сопоставляли со сравнительным образцом 4,
50

полученным так, как указывается в приведенной далее таблице 5. Сравнительный образец 4 также перемешивали при соотношении между синим пигментом и алюминиевым пигментом 1 : 1 (масс.). Также необходимо отметить, что в сравнительном образце 4 использовали тот же самый пигмент (BT-729-D Endurphthalo Blue, 15 : 1), что и в образце 5.

Таблица 5

Ингредиенты	Сравнительный образец 4			Образец 5		
	Масса (граммы)	Масса твердой фазы смолы (граммы)	Масса твердой фазы пигмента (граммы)	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)	Масса твердой фазы пигмента (граммы)
T412 ⁶	74,38	10,48	1,80	---	---	---
Образец 3	---	---	---	50,00	11,96	1,90
T483 ⁷	57,69	8,38	1,80	60,90	8,84	1,90

⁶ Envirobase T412, Transparent Blue, является коммерчески доступным в компании PPG Industries, Inc.. T412 содержит пигмент BT-729-D Endurphthalo Blue, 15 : 1.

⁷ Envirobase T483, Medium Aluminum, является коммерчески доступным в компании PPG Industries, Inc..

На стальные панели с нанесенным по способу электроосаждения покрытием в результате распыления наносили композиции для нанесения покрытий сравнительного образца 4 и образца 5. Панели представляли собой холоднокатаные стальные панели (размером 10,16 см на 30,48 см (4 дюйма x 12 дюймов)). На стальные панели наносимое по способу электроосаждения покрытие ED6060, доступное в компании PPG Industries, Inc., и шпатлевку 1177225A, также доступную в компании PPG Industries, Inc.. Подвергаемые испытанию панели являются доступными под наименованием APR43731 в компании ACT Laboratories, Inc. из Хиллсдейла, Мичиган.

Стальные панели подвергали мокрому шлифованию при использовании наждачной бумаги с номером абразивного материала P600, промывали, используя воду, и высушивали.

Композиции сравнительного примера 4 и примера 5 распыляли вручную, нанося их на подготовленные стальные панели при использовании краскораспылителя с подачей краски самотеком DeVilbiss GTI HVLP, оснащенного иглой 413, воздушным соплом 1,2 и крышкой пневмоцилиндра № 2000. Воздушное давление в основании распылителя составляло 2 кг/см³ (28 фунт/дюйм²). Перед распылением композицию сравнительного образца 4 разбавляли до 10 мас. %, используя деионизованную воду, а композицию образца 5 распыляли без дополнительного модифицирования.

Каждую жидкую композицию для нанесения покрытия наносили в виде двух покрытий при проведении быстрого испарения продолжительностью приблизительно 5 минут между нанесениями покрытий при температуре, приблизительно равной 21°C

(70°F), и при относительной влажности, приблизительно равной 68%. Черно-белая диаграмма укрывистости свидетельствовала о том, что формирующаяся пленка покрытия основы обеспечивала полную укрывистость для субстрата. Перед нанесением бесцветного покрытия покрытие оставляли в покое для прохождения быстрого испарения в условиях окружающей среды приблизительно в течение 30 минут.

Бесцветное покрытие распыляли вручную, используя при нанесении тот же самый краскораспылитель, что и использованный для нанесения других покрытий. Бесцветное покрытие представляло собой материал Concept® DCU2055 Clear, доступный в компании PPG Industries, Inc.. Бесцветное покрытие перемешивали с материалами DCX61 High Solids Hardener (PPG Industries, Inc.) и D871 Medium Thinner (PPG Industries, Inc.) при объемном соотношении 3 : 1 : 0,5. Бесцветное покрытие наносили в виде двух покрытий при проведении быстрого испарения в условиях окружающей среды продолжительностью 10 минут между нанесениями покрытий при температуре, приблизительно равной 21°C (70°F), и относительной влажности, приблизительно равной 68%. Получали толщину сухой пленки, равную приблизительно 44,5-48,3 мкм (1,75-1,90 мила). Перед проведением испытаний панели оставляли в покое в горизонтальном положении для прохождения отверждения в условиях окружающей среды в течение 7 дней.

Подвергнутые отверждению панели подвергали испытаниям для определения толщины сухой пленки, блеска при угле 20 градусов, четкости изображения, твердости по Кенигу и адгезии. Внимание обращали также и на результаты общих наблюдений при визуальном осмотре отвержденных пленок. Толщину сухой пленки измеряли при использовании прибора Fisherscope MMS (многоизмерительная система). Для измерения толщины сухой пленки для каждого нанесенного покрытия выбирали подходящий зонд. Значение приводили в таблице 6 в милах. Блеск при угле 20 градусов измеряли при использовании прибора для изменения блеска BYK Gardner micro-TRI-gloss. Четкость изображения (DOI) измеряли при использовании прибора "C-Box" Model GB11-8 от компании Instruments for Research and Industries (I2R) из Челтенхэма, Пенсильвания. Твердость по Кенигу измеряли при использовании прибора и методики, описанных в примере 10.

Методика измерения DOI включала размещение субстрата с нанесенным покрытием на плоскую поверхность под прибором C-Box. Включали свет внутри прибора C-Box таким образом, чтобы отражение от поверхности с нанесенным покрытием можно было бы использовать для считывания изображения колец Ландольта («С») на нижней стороне прибора C-Box. Поверхность с нанесенным покрытием подвергали визуальному осмотру под углом в диапазоне приблизительно от 15 до 30 градусов от нормали на

расстоянии в пределах от 25 до 30 сантиметров (от 10 до 12 дюймов). Каждая серия колец характеризовалась соответствующим численным значением (10-100 с приращением в 10), при этом 100 соответствует размеру наименьшего кольца, а 10 соответствует размеру
 5 наибольшего кольца. Субстрат с нанесенным покрытием получал результат измерения DOI в результате определения сначала наиболее высокого значения, для которого при отражении от поверхности с нанесенным покрытием различимой будет полная группа
 10 «С». После этого проводили наблюдения для следующего рисунка меньшего размера. Если видимыми были только несколько отверстий «С», то тогда регистрировали номинальное значение для полностью видимого рисунка. Если в рисунке с меньшим размером видимыми были, по меньшей мере, 50 процентов отверстий «С», то тогда
 15 регистрировали номинальное значение, среднее для двух рисунков.

Адгезию каждого отвержденного нанесенного покрытия к субстрату измеряли в результате прорезания двух комплектов из десяти (10) параллельных линий сквозь толщу
 20 отвержденного нанесенного покрытия до поверхности субстрата при использовании режущей кромки. Сначала прорезали десять параллельных линий с отступами в два (2) миллиметра друг от друга при использовании шаблона для разметки отступов. Каждая линия имела длину, приблизительно равную 50,8 мм (двум (2) дюймам). После этого
 25 перпендикулярно первому комплекту прорезали второй комплект из десяти (10) параллельных линий. Каждая линия также имела длину, приблизительно равную 50,8 мм (двум (2) дюймам). В результате получали сетку из 100 квадратов. Поверх прочерченной сетки помещали и для обеспечения хорошего контакта с усилием разглаживали кусок
 30 ленты 3М Таре #898 (длиной, приблизительно равной 76,2 мм (3 дюймам)). В пределах девяноста (90) секунд от момента нанесения ленты ленту быстро срывали, выполняя одно непрерывное движение. Действие срывания было направлено к исполнителю,
 35 проводящему испытание, при выдерживании для ленты угла, по возможности более близкого к 60 градусам. Приведенное значение представляет собой процентную долю пленки, остающейся на субстрате. Поэтому одна сотня (100) обозначает отсутствие разрушения.

40 Результаты для вышеупомянутых испытаний можно видеть в таблице 6.

Таблица 6

	Толщина сухой пленки (милы) [мкм]	Блеск при 20	Четкость изображения (DOI)	Твердость по Кенигу (секунды)	Адгезия
45 Сравнительный образец 4	0,31-0,32 [7,9-8,1]	90	30	61	70
Образец 5	0,50-0,54 [12,7-13,7]	84	60	50	100

Композиция образца 5, которая содержала водную дисперсию настоящего изобретения, характеризовалась лучшими величинами общей адгезии и DOI в сопоставлении со сравнительным образцом 4. Твердость по Кенигу была несколько 5
меньшей, что можно было бы объяснить более значительной толщиной сухой пленки образца 5. Блеск при угле 20 градусов был приемлемым для обеих пленок.

Визуальный осмотр нанесенных покрытий сравнительного образца 4 и образца 5 продемонстрировал, что образец 5 на поверхности панели имел внешний вид, 10
отличающийся большей яркостью и большей живостью синего цвета, и обнаруживал переход к более темной окраске, когда панели рассматривали под углом в 45 градусов.

Пример АА

Данный пример описывает получение полиуретан/мочевинного диспергатора, 15
который впоследствии использовали для получения соответствующей водной дисперсии из примера DD. Полиуретан/мочевинный диспергатор получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Эквиваленты	Масса (граммы)
Загрузка I		
N-метилпирролидинон		269,8
Гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА)	0,70	91,1
Диметилпропионовая кислота (ДМПК)	3,50	234,7
Трифенилфосфит		2,2
Дилаурат дибутилолова		2,2
Бутилированный гидрокситолуол		2,2
Загрузка II		
Поли(бутиленоксид) ¹²	1,40	700,0
Загрузка III		
Метиленбис(4-циклогексизоцианат)	8,40	1100,4
Загрузка IV		
Бутилметакрилат		481,4
Загрузка V		
Бутилакрилат		642,5
Загрузка VI		
Деионизованная вода		4263,3
Диметилэтаноламин	1,40	124,7
Диэтаноламин	0,70	73,6
Этилендиамин	1,40	42,1

¹² Поли(бутиленоксид), характеризующийся среднечисленной молекулярной массой, равной 1000.

Загрузку I перемешивали в колбе при температуре, равной 100°C, до тех пор, пока 50
вся твердая фаза не растворялась. Добавляли загрузку II и смесь повторно нагревали до 70°C. В течение периода времени продолжительностью в 15 минут добавляли загрузку III.

Добавляли загрузку IV и получающуюся в результате смесь выдерживали при 90°C в течение 3 часов. Добавляли загрузку V. Загрузку VI перемешивали в отдельной колбе и нагревали до 70°C. Реакционный продукт для загрузок I, II, III, IV и V добавляли к загрузке VI и получающуюся в результате смесь охлаждали до комнатной температуры. Конечный продукт представлял собой белую эмульсию, характеризующуюся кислотным числом 15,2, вязкостью по Брукфильду 800 пуазов (шпиндель № 3 при 60 об./мин), величиной pH 7,4 и уровнем содержания нелетучих компонентов 28,4% согласно измерению при 110°C в течение одного часа.

Пример ВВ

Данный пример описывает получение акрилового диспергатора, который впоследствии использовали для получения соответствующей дисперсии пигмента из примера С. Акриловый диспергатор получали из нижеследующих ингредиентов при указанных соотношениях:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Магnezол	20,0
Толуол	120,0
Загрузка II	
2,2'-дипиридил	7,5
Порошкообразная медь (0)	6,1
Загрузка III	
Пара-толуолсульфонилхлорид	30,4
Загрузка IV	
Бензилметакрилат	169,2
Простой глицидилизопропиловый эфир	20,0
Загрузка V	
MPEG (550) MA	888,3
Толуол	250,0

Загрузку I перемешивали в колбе объемом 2 литра, снабженной воздушной мешалкой, термопарой и устройством для проведения азеотропной перегонки. Загрузку I нагревали до образования флегмы и в азеотропных условиях отгоняли воду. После этого загрузку I охлаждали и помещали в атмосферу азота. Надлежащим образом добавляли загрузки II и III при сохранении атмосферы азота. Загрузку IV добавляли в загрузочную воронку и перед добавлением ее, используя азот, продували в течение 15 минут. В реакционную колбу добавляли загрузку IV и смесь осторожно нагревали до 70°C. Тогда, когда уровень содержания твердой фазы достигал 60,7%, в загрузочную воронку загружали и, используя азот, в течение 15 минут продували загрузку V. Загрузку V добавляли в реакционную смесь в течение 30 минут при выдерживании температуры реакции, равной 70°C. Реакционную смесь нагревали в течение 6 часов, а после этого

охлаждали и перемешивали в течение ночи в атмосфере азота. Реакционную смесь разбавляли, используя 500 г толуола, а после этого отфильтровывали через спекшийся материал магнезола для удаления остаточного катализатора. Растворитель удаляли под вакуумом и получали смолу при уровне содержания твердой фазы 98,4 %. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) составляла 7469. Среднемассовая молекулярная масса (M_w) составляла 9212. Величина M_w/M_n составляла 1,2.

Пример СС

Данный пример описывает получение дисперсии синего фталоцианинового пигмента нанометровых размеров (при Р : В 15 : 3), которую впоследствии использовали для получения водной дисперсии из примера 13. Дисперсию пигмента получали из партии нижеследующей смеси ингредиентов при указанных соотношениях:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Деионизованная вода	2077,4
Акриловый диспергатор из примера ВВ	1360,8
Диметилэтаноламин	10,2
Пигмент РВ 15 : 3 ²	2358,7

² РВ 15 : 3, фталоцианиновый синий пигмент, коммерчески доступный в компании BASF Corp..

Ингредиенты истирали в мельнице Advantis V15 Drais, содержащей мелющие тела YTZ размером 0,3 мм. Смесь размалывали при 1650 об./мин в течение совокупного времени пребывания, равного 218 минутам. Прохождение размалывания отслеживали, проводя измерение видимых спектров образцов и наблюдая уменьшение поглощения при длине волны 400 нанометров. В ходе размалывания добавляли 4535,9 г воды и 544,3 г простого пропиленгликольмонобутилового эфира для получения конечной смеси, характеризующейся уровнем содержания нелетучих компонентов 24,4% согласно измерению при 110°C в течение одного часа. Размер частиц составлял 139 нм. Процент мутности был равен 1,0 % при измерении при пропускании, приблизительно равном 17,5 % при длине волны максимального поглощения, как это описывается далее.

Пример DD

Данный пример описывает получение водной дисперсии микрочастиц, которая содержит фталоцианиновый синий пигмент РВ 15 : 3 нанометровых размеров. Дисперсию получали из нижеследующих ингредиентов:

Ингредиенты	Масса (граммы)
Загрузка I	
Полиуретан/мочевина из примера АА	578,6
Дисперсия синего пигмента из примера СС	432,0
Простой пропиленгликольмонобутиловый эфир	90,0
Бутилакрилат	57,0
Загрузка II	

Деионизованная вода	40,0
Загрузка III	
Метабисульфит натрия	0,6
Сульфат железа (II)-аммония	0,01
Деионизованная вода	10,0
Загрузка IV	
70 %-ный трет-бутилгидропероксид	0,6
Деионизованная вода	10,0

Предэмульсию получали в результате перемешивания загрузки I при помощи лопасти Коулса в химическом стакане из нержавеющей стали. Предэмульсию два раза пропускали через устройство Microfluidizer® M110T при 8000 фунт/дюйм² (55200 кПа) и переводили в четырехгорлую круглодонную колбу, оснащенную подвесной мешалкой, холодильником, электронным температурным зондом и устройством для формирования атмосферы азота. Загрузку II добавляли в колбу, используя для промывания устройства Microfluidizer®. Температуру микроэмульсии доводили до 30°C. Полимеризацию инициировали в результате добавления загрузки III с последующим 30-минутным добавлением загрузки IV. Температура реакционной смеси увеличивалась до 43°C. Конечная величина pH для латекса была равна 7,0, уровень содержания нелетучих компонентов составлял 32,6%, а вязкость по Брукфильду была равна 56 сПз (шпиндель № 2, 60 об./мин).

Водную дисперсию микрочастиц из примера DD использовали для получения нижеследующей композиции для нанесения защитного покрытия, обозначаемого как пример EE, описанный далее.

Пример EE

Данный пример описывает получение композиции для нанесения защитного покрытия. Нижеследующие компоненты добавляли при умеренном взбалтывании в порядке, указанном далее:

Ингредиенты	Масса (граммы)	Масса твердой фазы (граммы)
Голубая водная дисперсия из примера DD	93,47	26,15
Диизопропиламин	0,43	---
Раствор Aquaflow NLS210 ¹⁴	1,15	0,13
Baysilone 3739 ¹⁵	0,23	0,17
Разбавляемый водой полиуретан ¹⁶	6,96	2,61
Деионизованная вода	22,00	---

¹⁴ Aquaflow NLS 210, модификатор реологии, коммерчески доступный в компании Hercules, Inc., использовали для получения нижеследующего предварительного раствора: деионизованная вода; простой диэтиленгликольмонобутиловый эфир; Aquaflow NLS 210 при массовом соотношении 20/5/20, соответственно.

¹⁵ Baysilone 3739, модифицированный с использованием простого полиэфира метилполисилоксан, коммерчески доступный в компании Bayer Corporation.

¹⁶ Разбавляемая водой полиуретановая смола, полученная из дигидразида адипиновой кислоты, диметилпропионовой кислоты, поли(тетраметилэтиленгликоля) на основе простого эфира, изофорондиизоцианата (массовое соотношение 3,0/6,1/68,2/22,7), при уровне содержания твердой фазы 37,5% в смеси диметилэтаноламина, метилэтилкетона и деионизованной воды (массовое соотношение 2,6/0,8/96,6).

5

Композицию из приведенного выше примера EE оценивали в сопоставлении с композицией Envirobase T412 Transparent Blue Basecoat (коммерчески доступной в компании PPG Industries, Inc.), обозначаемой как сравнительный пример FF. Обе композиции для нанесения покрытий наносили по способу распыления на панели с нанесенным по способу электроосаждения покрытием, размером 10,16 x 30,48 см (4 x 12 дюймов), доступные под наименованием APR 43741 в компании ACT Laboratories, Inc. из Хиллсдейла, Мичиган. Панели подвергали мокрому шлифованию при использовании наждачной бумаги с номером абразивного материала P600, промывали, используя воду, и высушивали. Каждую из композиций синего покрытия основы распыляли вручную, нанося ее на подготовленные панели при использовании краскораспылителя с подачей краски самотеком DeVilbiss GTI HVLP, оснащенного иглой 413, воздушным соплом 1,2 и крышкой пневмоцилиндра № 2000. Воздушное давление в основании распылителя составляло 2 кг/см³ (28 фунт/дюйм²). Envirobase T412 Transparent Blue Basecoat (сравнительный пример FF) подготавливали для нанесения по способу распыления согласно инструкции в спецификации продукта. Каждую из соответствующих композиций для нанесения покрытий наносили в виде двух покрытий при проведении быстрого испарения продолжительностью приблизительно 5 минут между нанесениями покрытий при температуре, приблизительно равной 21°C (70°F), и при относительной влажности, приблизительно равной 68%. Перед нанесением бесцветного покрытия покрытие оставляли в покое для прохождения быстрого испарения в условиях окружающей среды приблизительно в течение 30 минут.

10

15

20

25

30

35

После этого на панели с нанесенным покрытием основы наносили материал Concept® DCU2055 Clear coat, доступный в компании PPG Industries, Inc.. Бесцветное покрытие перемешивали с материалами DCX61 High Solids Hardener (PPG Industries, Inc.) и D871 Medium Thinner (PPG Industries, Inc.) при объемном соотношении 3 : 1 : 0,5. Бесцветное покрытие распыляли вручную, нанося его в виде двух покрытий при проведении быстрого испарения в условиях окружающей среды продолжительностью 10 минут между нанесениями покрытий при температуре, приблизительно равной 21°C (70°F), и относительной влажности, приблизительно равной 40%. Получали толщину сухой пленки, равную приблизительно от 36,8 до 48,3 микрометра (1,50-1,90 мила). Перед проведением испытаний панели оставляли в покое в горизонтальном положении для

40

45

50

прохождения отверждения в условиях окружающей среды в течение 7 дней. Панели подвергали испытаниям для определения толщины сухой пленки, первоначального блеска при угле 20 градусов, первоначальной адгезии, а также блеска при угле 20 градусов и адгезии после проведения испытания на влагостойкость в течение 10 дней.

Толщину сухой пленки измеряли при использовании прибора Fisherscope MMS (многоизмерительная система). Для измерения толщины сухой пленки для каждого нанесенного покрытия выбирали подходящий зонд. Значение приводили в представленной далее таблице в милах. Блеск при угле 20 градусов измеряли при использовании прибора для измерения блеска ВУК Gardner micro-TRI-gloss.

Адгезию отвержденного нанесенного покрытия к субстрату измеряли в результате прорезания двух комплектов из шести (6) параллельных линий сквозь толщину отвержденного нанесенного покрытия до поверхности субстрата при использовании режущей кромки. Сначала прорезали шесть параллельных линий с отступами в два (2) миллиметра друг от друга при использовании шаблона для разметки отступов. Каждая линия имела длину, приблизительно равную 50,8 мм (двум (2) дюймам). После этого перпендикулярно первому комплекту прорезали второй комплект из шести (6) параллельных линий. Каждая линия также имела длину, приблизительно равную 50,8 мм (двум (2) дюймам). В результате получали сетку из 25 квадратов. Поверх прочерченной сетки помещали и для обеспечения хорошего контакта с усилием разглаживали кусок ленты 3M Tare #898 (длиной, приблизительно равной 76,2 мм (3 дюймам)). В пределах девяноста (90) секунд от момента нанесения ленты ленту быстро срывали, выполняя одно непрерывное движение. Действие срывания было направлено к исполнителю, проводящему испытание, при выдерживании для ленты угла, по возможности более близкого к 60 градусам. Приведенное значение представляет собой процентную долю пленки, остающейся на субстрате, то есть, 100% обозначает отсутствие разрушения.

Испытание на влагостойкость проводили в результате воздействия на подвергаемые испытанию панели окружающей среды, характеризующейся относительной влажностью в диапазоне от 95% до 100% и температурой, равной 104°F (40°C). Панели выдерживали в данной среде в течение десяти (10) дней, а после этого оттуда извлекали для проведения испытаний. Все испытания проводили в течение одного часа после того, как данное испытание завершали. Результаты для испытаний представлены в приведенной далее таблице.

№ примера	Толщина сухой пленки (милы) [мкм]		Первоначальный блеск при угле 20	Первоначальная адгезия (%)	Блеск при угле 20 градусов после воздействия влажности	Адгезия после воздействия влажности (%)
	Покрытие основы	Бесцветное покрытие				
Сравнительный образец FF	0,34 [8,6]	1,50-1,90 [38,1-48,3]	89	100	88	50
Образец EE	1,00 [25,4]	1,50-1,90 [38,1-48,3]	88	100	81	75

Пример GG

Данный пример описывает получение дисперсии наночастиц, придающих окраску, (называемой далее «окрашивающим веществом») в органическом растворителе. Дисперсию получали так, как это описывается далее, из нижеследующих ингредиентов.

мас. % от пигментной пасты	PY 128	PR 122	PB 15 : 3
Пигмент	7,33	7,04	7,71
Solsperse® 5000	0,00	0,00	1,07
Solsperse® 22000	0,89	0,00	0,00
Solsperse® 32000	10,04	9,63	10,54
Простой пропиленгликоль-н-пропиловый эфир	81,75	83,33	80,69

Условия размалывания	PY 128	PR 122	PB 15 : 3
Время пребывания в мельнице (минуты)	52	62	57
Размер мелющего тела (мм)	0,2	0,2	0,2

Получающееся в результате окрашивающее вещество	PY 128	PR 122	PB 15 : 3
% мутности *	2,74	2,67	0,13
мас. % содержания совокупной твердой фазы **	14,99	17,06	19,20
мас. % содержания пигмента **	6,03	7,20	7,68

* Процент мутности при пропускании, приблизительно равном 17,5 %, при длине волны максимального поглощения.

** Состав окрашивающих веществ регулировали для достижения данных конечных значений % содержания твердой фазы и % содержания пигмента.

Solsperse® (Lubrizol Corporation, Уиклифф, Огайо). PY 128, Cromophtal® Yellow 8GN (Ciba Specialty Chemicals, Inc., Хай-Пойнт, Северная Каролина). PR 122, Hostaperm® Pink EB Trans (Clariant Corporation, Шарлотт, Северная Каролина). PB 15 : 3, Heliogen® Blue L 7081 D (BASF Corporation, Маунт-Олив, Нью-Джерси).

Pigment Yellow 128 (PY 128) размалывали и диспергировали, используя мельницу Advantis® (Draiswerke, Inc., Мэхвэх, Нью-Джерси), как это было продемонстрировано выше. Также приведены и свойства конечного окрашивающего вещества. Для проведения анализа конечное окрашивающее вещество разбавляли, используя простой пропиленгликоль-н-пропиловый эфир. % мутности измеряли при использовании прибора Вук-Gardner TCS (The Color Sphere), характеризующегося длиной оптического пути в ячейке, равной 500 микронам.

Пример НН

Данный пример описывает получение содержащего органический растворитель, диспергируемого в воде полимера, используемого для получения водной дисперсии микрочастиц из приведенного далее примера II, в соответствии с настоящим изобретением. Полимер получали так, как описывается далее, из нижеследующих ингредиентов:

	ИНГРЕДИЕНТЫ	МАССА (граммы)
Загрузка 1:	Простой этиленгликольгексильовый эфир	418,0
Загрузка 2:	Бутилакрилат	295,8
	Метилметакрилат	591,4
	Стирол	360,6
	Глицидилметакрилат	194,7
	Трет-додецилмеркаптан	47,5
	VAZO 67 ¹	37,5
	Простой этиленгликольгексильовый эфир	164,7
Промывочный растворитель:	Простой этиленгликольгексильовый эфир	7,0
Загрузка 3:	LUPEROX 26M50 ²	20,2
	Простой этиленгликольгексильовый эфир	1,8
Загрузка 4:	LUPEROX 26M50	20,2
	Простой этиленгликольгексильовый эфир	1,8
Загрузка 5:	н-метилэтаноламин	60,4
	Диэтаноламин	59,2
	Простой этиленгликольгексильовый эфир	207,2

Загрузка 6:	VESTANAT B 1358/100 ³	1109,8
Загрузка 7:	Диацетат дибутилолова	23,0
Дополнительный растворитель:	Простой этиленгликольбутиловый эфир	351,9

5

¹ Азобис-2,2-(2-метилбутиронитрил), доступный в компании DuPont de Nemours and Company.

² Трет-бутилпероктаноат, доступный в компании Atofina Chemical Inc..

³ Блокированный с использованием метилэтилкетоксима изофорондиизоцианатный тример, доступный в компании Degussa AG.

10

15

20

25

30

35

Загрузку 1 загружали в колбу объемом 3 литра, оснащенную вводом для подачи азота, холодильником, мешалкой и термопарой и нагретую до температуры, равной 120°C. Загрузку выдерживали при 120°C и перемешивали в ходе стадии полимеризации. Загрузку 2 (исходное мономерное сырье) подавали в реакционную емкость при однородном расходе в течение периода времени продолжительностью 180 минут. После этого в течение периода времени продолжительностью 10 минут добавляли загрузку 3, а по истечении еще периода времени продолжительностью 15 минут в течение периода времени продолжительностью 10 минут добавляли загрузку 4. Реакционную смесь перемешивали еще в течение периода времени продолжительностью 15 минут. После этого добавляли промывочный растворитель и перемешивание продолжали в течение 30 минут для завершения стадии полимеризации. Содержимое колбы охлаждали до температуры, равной 90°C, и добавляли 27,4 г дистиллированной воды. К колбе присоединяли холодильник Дина и Старка, температуру увеличивали до 128°C и собирали 76 г дистиллята. Затем после охлаждения до 90°C добавляли загрузку 5 и содержимое колбы нагревали до температуры, равной 128°C. Данную температуру выдерживали в течение 90 минут. После охлаждения до 90°C добавляли загрузку 6. Сохраняли интенсивное перемешивание до тех пор, пока Vestanat B полностью не растворялся. После этого добавляли загрузку 7 и разбавляющий растворитель и перемешивание продолжали до тех пор, пока смесь не становилась однородной.

Пример II

40

Данный пример описывает получение катионной водной дисперсии микрочастиц, содержащих дисперсию наночастиц из приведенного выше примера GG, в соответствии с настоящим изобретением. Водную дисперсию получали так, как описывается далее, из нижеследующих ингредиентов:

ИНГРЕДИЕНТ	Масса (граммы)
Полимер из примера HH	325,3
Дисперсия из примера GG	78,0
Молочная кислота ¹	7,4
Деионизованная вода	1989,3

¹ 88 %-ный водный раствор.

50

В пластмассовый химический стакан загружали полимер из примера НН (содержащий менее 2 мас. % воды). После этого к полимеру добавляли содержащую растворитель нанопигментную дисперсию из примера GG и при использовании лопасти с высоким подъемом начинали перемешивание. По истечении 5 минут воздействия сдвига раствор, по-видимому, становился однородным. После этого при непрерывном воздействии сдвига к смеси добавляли молочную кислоту. Затем к смеси при непрерывном перемешивании медленно добавляли деионизованную воду до тех пор, пока в смеси не происходило обращения фаз, такого что вода становилась непрерывной фазой, а полимер/наночастицы становились диспергированными в водной фазе. Разбавление дисперсии микрочастиц при помощи деионизованной воды до уровня содержания нелетучего материала 10 мас. % приводило к получению ванны для нанесения покрытия, характеризующейся вязкостью, меньшей 50 сПз, величиной рН, равной 4,85, и проводимостью, приблизительно равной 550 микросименсов. Ванна с уровнем содержания твердой фазы 10% не обнаруживала никаких визуальных признаков флокулирования либо агломерирования частиц.

Применение

На полированный алюминийсодержащий субстрат из сплава 5252 (доступного в компании Sumitomo Metal Industries, Ltd. из Те-Ку, Осака, Япония) наносили электрофоретическое покрытие, используя водную дисперсию микрочастиц из примера II, температуру ванны, равную 26,7°C (80°F), и напряжение 50 В в течение периода времени продолжительностью 60 секунд. Панель с нанесенным покрытием после этого промывали, используя деионизованную воду, и подвергали отверждению в результате нагревания в электрической печи при температуре 160°C (320°F) в течение 30 минут. Толщину сухой пленки, равную 17,2 микрометра (0,70 мила), для панели, подвергнутой отверждению, измеряли при использовании прибора Fisherscope® MMS. Нанесенное покрытие из примера II визуально было подобным покрытиям, нанесенным по способу электроосаждения при подобных условиях из аналогичных композиций, не содержащих дисперсии наночастиц, в том, что касается гладкости, прозрачности, блеска и четкости изображения.

Пример JJ

Данный пример описывает получение анионной водной дисперсии микрочастиц, содержащих дисперсию наночастиц из приведенного выше примера GG, в соответствии с

настоящим изобретением. Водную дисперсию получали так, как описывается далее, из нижеследующих ингредиентов:

ИНГРЕДИЕНТ	Масса (граммы)
Смола AR210 ¹	290,5
Акриловый сополимер ²	29,4
Дисперсия из примера GG	78,0
Деионизованная вода	2002,1

¹ Компонент в виде анионной электроосаждаемой смолы, доступной в компании PPG Industries, Inc..

² Акриловый сополимер, образованный из 62 мас. % н-бутилакрилата, 22 мас. % стирола и 16 мас. % метакриловой кислоты, характеризующийся уровнем содержания твердой фазы 79,7% в смеси растворителей, состоящей из н-бутилового спирта и 2-буктоксиэтанола (58 : 42 (масс.)).

В пластмассовый химический стакан загружали акриловый полимер. После этого добавляли содержащую растворитель нанопигментную дисперсию из примера GG и при использовании лопасти с высоким подъемом начинали приложить сдвиговых усилий. По истечении 5 минут смесь, по-видимому, становилась однородной. В отдельный контейнер загружали AR-210 и проводили перемешивание при использовании лопасти с высоким подъемом. После этого смесь медленно добавляли к AR210 при приложении сдвиговых усилий. Данную смесь, содержащую смолу, затем перемешивали в течение 10 минут. После этого добавляли достаточное количество деионизованной воды для получения электроосаждаемой ванны, характеризующейся уровнем содержания твердой фазы, равным 10 мас. %. Ванна не обнаруживала никаких визуальных признаков флокулирования пигмента и характеризовалась величиной pH, равной 8,43, проводимостью, приблизительно равной 550 микросименсов, и вязкостью, меньшей 50 сПз.

Применение

На полированный алюминийсодержащий субстрат из сплава 5252 (доступного в компании Sumitomo Metal Industries, Ltd. из Те-Ку, Осака, Япония) наносили электрофоретическое покрытие, используя анионную электроосаждаемую ванну из примера JJ, температуру ванны, равную 26,7°C (80°F), и напряжение 75 В в течение периода времени продолжительностью 60 секунд. Субстрат с нанесенным покрытием после этого промывали, используя деионизованную воду, и подвергали отверждению в результате нагревания в электрической печи при температуре 160°C (325°F) в течение 30 минут. Толщину сухой пленки, равную 18,4 микромметра (0,75 мила), для панели, подвергнутой отверждению, измеряли при использовании прибора Fisherscope® MMS. Нанесенное покрытие из примера JJ визуально было подобным покрытиям, нанесенным по способу электроосаждения при подобных условиях из аналогичных композиций, не

содержащих дисперсии наночастиц, в том, что касается гладкости, прозрачности, блеска и четкости изображения.

5 Специалисты в соответствующей области должны понимать, что возможно
 осуществление изменения описанных выше вариантов реализации без отклонения от их
 широкой изобретательской концепции. Поэтому необходимо понимать, что данное
 изобретение не ограничивается конкретными описанными вариантами реализации, но оно
 10 подразумевает включение модификаций, которые соответствуют объему и сущности
 изобретения, определяемого в прилагаемой формуле изобретения.

Формула изобретения

15 1. Способ получения стабильной водной дисперсии микрочастиц, содержащих
 наночастицы, который включает следующие стадии: (а) получение множества наночастиц,
 характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее, (b)
 примешивание наночастиц к смеси одного или более полимеризуемых ненасыщенных
 мономеров с одним или более полимерами, где один или более полимер характеризуется
 20 средним молекулярным весом от 1000 до 20000 с получением смеси; (с) воздействие на
 упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной
 среды с формированием смеси в микрочастицы; и (d) полимеризация упомянутых
 мономеров с ненасыщенностью этиленового типа в условиях проведения
 свободнорадикальной полимеризации.

2. Способ по п.1, в котором стадию (b) проводят в присутствии водной среды.

25 3. Способ получения стабильной водной дисперсии микрочастиц, содержащих
 наночастицы, который включает следующие стадии: (а) получение множества наночастиц,
 характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее; (b)
 примешивание в присутствии органического растворителя наночастиц к одному или более
 содержащим растворитель, диспергируемым в воде катионно стабилизируемым
 30 полимерам; (с) воздействие на смесь условий действия высоких напряжений сдвига в
 присутствии водной среды с получением композитных микрочастиц, диспергированных в
 водной среде, при этом композитные микрочастицы включают первую фазу, содержащую
 один либо несколько полимеров и, необязательно, органический растворитель, и вторую
 фазу, содержащую наночастицы.

35 4. Способ по п.1 или 2, в котором наночастицы включают наночастицы, придающие
 окраску.

5. Способ по п.1, в котором микрочастицы включают композитные микрочастицы,
 включающие первую фазу, содержащую один либо несколько мономеров одного или более
 полимеров, и вторую фазу, содержащую наночастицы.

40 6. Способ по п.5, в котором вторая фаза содержит органические и/или неорганические
 наночастицы.

7. Способ по п.3, в котором наночастицы включают неорганические и/или органические
 наночастицы.

45 8. Способ по п.7, в котором наночастицы представляют собой неорганические
 наночастицы.

9. Способ по п.1, в котором наночастицы характеризуются средним размером частиц в
 диапазоне от 1 до 200 нм.

10. Способ по п.3, в котором наночастицы характеризуются средним размером частиц в
 диапазоне от 1 до 200 нм.

50 11. Способ по п.1, в котором наночастицы характеризуются средним размером частиц в
 диапазоне от 1 до 150 нм.

12. Способ по п.3, в котором наночастицы характеризуются средним размером частиц в
 диапазоне от 1 до 150 нм.

13. Способ по п.1, в котором наночастицы характеризуются средним размером частиц в диапазоне от 1 до 50 нм.

14. Способ по п.3, в котором наночастицы характеризуются размером частиц в диапазоне от 1 до 50 нм.

5 15. Способ по п.6, в котором вторая фаза содержит неорганические наночастицы.

16. Способ по любому из пп.8-15, в котором наночастицы включают неорганические наночастицы, выбираемые из коллоидального диоксида кремния, летучей кремнеземной пыли, аморфного диоксида кремния, оксида алюминия, коллоидального оксида алюминия, диоксида титана, оксида железа, оксида цезия, оксида иттрия, коллоидального оксида иттрия, коллоидального оксида циркония, аморфного оксида циркония и их смесей.

10 17. Способ по пп.8-15, в котором наночастицы содержат смешанные оксиды металлов.

18. Способ по п.1, в котором наночастицы характеризуются максимальной мутностью, равной 10%.

15 19. Способ по п.3, в котором наночастицы характеризуются максимальной мутностью, равной 10%.

20. Способ по п.6, в котором вторая фаза содержит органические наночастицы.

21. Способ по п.7, в котором наночастицы включают органические наночастицы.

22. Способ по п.20 или 21, в котором органические наночастицы содержат органические пигменты, выбираемые из перилена, хинакридонов, фталоцианинов, изоиндолинов, диоксазинов, трифендиоксазинов, 1,4-дикетопирролопирролов, антрапиримидинов, антантронов, флавантронов, индантронов, перинонов, пирантронов, гомологов тиюиндиго, 4,4'-диамино-1,1'-диантрахинонила, азосоединений, их замещенных производных и их смесей.

23. Способ по п.22, в котором органические наночастицы содержат технический углерод.

25 24. Способ по п.1, в котором наночастицы в дисперсии присутствуют в количестве в диапазоне от 0,1 до 50 мас.% при расчете на массу совокупной твердой фазы, присутствующей в дисперсии.

25. Способ по п.3, в котором наночастицы присутствуют в дисперсии в диапазоне от 0,1 до 50 мас.% при расчете на массу совокупной твердой фазы, присутствующей в дисперсии.

30 26. Способ по п.1, в котором один или более полимер включает полимер, выбираемый из акриловых полимеров, полимерных полиуретанов, полимерных сложных полиэфиров, полимерных простых полиэфиров, полимеров на основе кремния, их сополимеров и их смесей.

35 27. Способ по п.26, в котором полимер (3) дополнительно включает аминопласт и/или полиизоцианат.

28. Способ по п.1, в котором водную дисперсию получают следующими стадиями: (а) получение множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее; (b) примешивание, необязательно в присутствии водной среды, упомянутых наночастиц к смеси с одним или более полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа и с одним или более полимерами с получением смеси; (c) воздействие на смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с получением композитных микрочастиц, диспергированных в водной среде, при этом микрочастицы содержат один либо несколько полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа и один либо несколько полимеров в первой фазе и наночастицы во второй фазе; и (d) полимеризация упомянутых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа в условиях проведения свободнорадикальной полимеризации.

29. Способ по п.1, в котором кислотное число одного или более мономеров или одного или более полимеров меньше либо равно 30 мг КОН/г.

50 30. Способ по п.3, в котором содержащий растворитель, диспергируемый в воде катионно стабилизируемый полимер имеет группы ионной соли либо группы, способные образовывать группы ионной соли.

31. Способ по п.8 или 14, в котором неорганические наночастицы включают силикат алюминия, силикат магния или их смеси.

32. Стабильная водная дисперсия микрочастиц, содержащих наночастицы, при этом упомянутую дисперсию получают при реализации нижеследующих стадий: (а) получение множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее, (b) примешивание, необязательно в присутствии водной среды, упомянутых наночастиц к смеси одного или более полимеризуемых ненасыщенных мономеров с одним или более полимерами, которые имеют средний молекулярный вес от 1000 до 20000 с получением смеси; (с) воздействие на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с формированием из смеси микрочастиц; и (d) необязательно полимеризация упомянутых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа в условиях проведения свободнорадикальной полимеризации.

33. Водная дисперсия по п.32, в которой микрочастицы включают композитные микрочастицы, включающие первую фазу, содержащую один либо более мономеров и один либо более полимеров, и вторую фазу, содержащую наночастицы.

34. Водная дисперсия по п.32, в которой наночастицы включают наночастицы, придающие окраску.

35. Водная дисперсия по п.32, в которой вторая фаза содержит неорганические и/или органические наночастицы.

36. Водная дисперсия по п.32 в которой наночастицы характеризуются средним размером частиц в диапазоне от 1 до 200 нм.

37. Водная дисперсия по п.32, в которой наночастицы характеризуются средним размером частиц в диапазоне от 1 до 150 нм.

38. Водная дисперсия по п.32 в которой наночастицы характеризуются средним размером частиц в диапазоне от 1 до 50 нм.

39. Водная дисперсия по п.33, в которой фаза наночастиц содержит неорганические наночастицы.

40. Водная дисперсия по п.39, в которой наночастицы включают неорганические наночастицы, выбираемые из коллоидального диоксида кремния, летучей кремнеземной пыли, аморфного диоксида кремния, оксида алюминия, коллоидального оксида алюминия, диоксида титана, оксида железа, оксида цезия, оксида иттрия, коллоидального оксида иттрия, коллоидального оксида циркония, аморфного оксида циркония и их смесей.

41. Водная дисперсия по п.39, в которой неорганические наночастицы содержат смешанные оксиды металлов.

42. Водная дисперсия по п.32, в которой наночастицы характеризуются максимальной мутностью, равной 10%.

43. Водная дисперсия по п.33, в которой вторая фаза содержит органические наночастицы.

44. Водная дисперсия по п.33, в которой органические наночастицы содержат органические пигменты, выбираемые из периленов, хинакридонов, фталоцианинов, изоиндолинов, диоксазинов, трифендиоксазинов, 1,4-дикетопирролопирролов, антрапиримидинов, антантронов, флавантронов, индантронов, перинонов, пирантронов, гомологов тиюиндиго, 4,4'-диамино-1,1'-диантрахинонила, азо-соединений, их замещенных производных и их смесей.

45. Водная дисперсия по п.43, в которой органические наночастицы содержат технический углерод.

46. Водная дисперсия по п.32, в которой наночастицы в дисперсии присутствуют в количестве в диапазоне от 0,1 до 50 мас.% при расчете на массу совокупной твердой фазы, присутствующей в дисперсии.

47. Водная дисперсия по п.32, в которой один или более полимеров содержат полимер, выбираемый из группы, состоящей из акриловых полимеров, полимерных полиуретанов, полимерных сложных полиэфиров, полимерных простых полиэфиров, полимеров на основе кремния, их сополимеров и их смесей.

48. Водная дисперсия по п.47, в которой один или более полимеров дополнительно включает аминопласт и/или полиизоцианат.

49. Дисперсия по п.32, получаемая по способу, включающему нижеследующие стадии:

5 (a) получение множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее; (b) примешивание, необязательно в присутствии водной среды, упомянутых наночастиц к смеси одного либо нескольких полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа и одного или более полимеров с получением смеси; (c) воздействие на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с получением композитных микрочастиц, диспергированных в водной среде, при этом микрочастицы содержат один либо несколько полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа и один либо несколько полимеров в первой фазе и наночастицы во второй фазе, и (d) полимеризация упомянутых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа в условиях проведения свободнорадикальной полимеризации.

15 50. Дисперсия по п.32, в которой кислотное число одного или более мономеров одного или более полимеров меньше либо равно 30 мг КОН/г.

51. Композиция для нанесения покрытия, содержащая стабильную водную дисперсию микрочастиц, содержащих наночастицы, при этом упомянутую дисперсию получают при реализации нижеследующих стадий: (a) получение множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее, (b) примешивание, необязательно в присутствии водной среды, упомянутых наночастиц к смеси одного или более полимеризуемых ненасыщенных мономеров с одним или более полимерами, причем один или более полимеров имеют средний молекулярный вес от 1000 до 20000 с получением смеси; (c) воздействие на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с получением композитных микрочастиц, диспергированных в водной среде, при этом микрочастицы содержат один или более мономеров с насыщенностью этиленового типа и/или один или более полимеров в первой фазе и наночастицы во второй фазе; и (d) полимеризация упомянутых ненасыщенных мономеров в условиях проведения свободнорадикальной полимеризации.

30 52. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой наночастицы включают неорганические и/или органические наночастицы.

53. Композиция для нанесения покрытия по п.52, в которой наночастицы включают неорганические наночастицы.

35 54. Композиция для нанесения покрытия по п.52, в которой наночастицы включают органические наночастицы.

55. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой наночастицы характеризуются средним размером частиц в диапазоне от 1 до 200 нм.

56. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой наночастицы характеризуются средним размером частиц в диапазоне от 1 до 150 нм.

40 57. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой наночастицы характеризуются средним размером частиц в диапазоне от 1 до 50 нм.

58. Композиция для нанесения покрытия по п.53, где упомянутые неорганические наночастицы включают неорганические пигменты, выбираемые из коллоидального диоксида кремния, летучей кремнеземной пыли, аморфного диоксида кремния, оксида алюминия, коллоидального оксида алюминия, диоксида титана, оксида железа, оксида цезия, оксида иттрия, коллоидального оксида иттрия, коллоидального оксида циркония, аморфного оксида циркония и их смесей.

45 59. Композиция для нанесения покрытия по п.53, в которой неорганические наночастицы содержат смешанные оксиды металлов.

50 60. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой наночастицы характеризуются максимальной мутностью, равной 10%.

61. Композиция для нанесения покрытия по п.54, в которой упомянутая фаза органических наночастиц содержит органические пигменты, выбираемые из перилена,

хинакридонов, фталоцианинов, изоиндолинов, диоксазинов, трифендиоксазинов, 1,4-дикетопирролопирролов, антрапиримидинов, антантронов, флавантронов, индантронов, перинонов, пирантронов, гомологов тиюиндиго, 4,4'-диамино-1,1'-диантрахинонила, азосоединений, их замещенных производных и их смесей.

5 62. Композиция для нанесения покрытия по п.54, в которой неорганические наночастицы содержат технический углерод.

63. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой наночастицы в водной дисперсии присутствуют в количестве в диапазоне от 0,1 до 50 мас.% при расчете на массу совокупной твердой фазы, присутствующей в водной дисперсии.

10 64. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой один или более полимеров включают полимер, выбираемый из акриловых полимеров, полимерных полиуретанов, полимерных сложных полиэфиров, полимерных простых полиэфиров, полимеров на основе кремния, их сополимеров и их смесей.

15 65. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой один или более полимеров включают аминопласт и/или полиизоцианат.

66. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой один или более полимеров в водной дисперсии присутствуют в количестве в диапазоне от 20 до 60 мас.% при расчете на массу совокупной твердой фазы, присутствующей в водной дисперсии.

20 67. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой водная дисперсия в композиции для нанесения покрытия присутствует в количестве в диапазоне от 1 до 100 мас.% при расчете на массу совокупной твердой фазы, присутствующей в композиции для нанесения покрытия.

68. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой водную дисперсию получают при использовании способа, включающего нижеследующие стадии: (а) получение
25 множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее; (b) примешивание, необязательно в присутствии водной среды, упомянутых наночастиц к одному либо нескольким полимеризуемым мономерам с ненасыщенностью этиленового типа с получением смеси; (с) воздействие на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с получением
30 композитных микрочастиц, диспергированных в водной среде, при этом микрочастицы содержат один либо несколько мономеров с ненасыщенностью этиленового типа в первой фазе и наночастицы во второй фазе; и (d) необязательно полимеризация упомянутых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа в условиях проведения свободно-радикальной полимеризации.

35 69. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой водную дисперсию получают при использовании способа, включающего следующие стадии: (а) получение множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее; (b)
40 примешивание, необязательно в присутствии водной среды, упомянутых наночастиц к смеси одного или более полимеризуемых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа и одного либо нескольких полимеров с получением смеси; (с) воздействие на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с получением композитных микрочастиц, диспергированных в водной среде, при этом микрочастицы содержат один либо несколько мономеров с ненасыщенностью
45 этиленового типа и один либо несколько полимеров в первой фазе и наночастицы во второй фазе; и (d) полимеризация упомянутых мономеров с ненасыщенностью этиленового типа в условиях проведения свободнорадикальной полимеризации.

70. Композиция для нанесения покрытия по п.51, в которой водную дисперсию получают при использовании способа, включающего нижеследующие стадии: (а) получение
50 множества наночастиц, характеризующихся средним размером частиц, равным 300 нм либо менее; (b) примешивание, необязательно в присутствии водной среды, упомянутых наночастиц к одному или более полимерам с получением смеси; и (с) воздействие на упомянутую смесь условий действия высоких напряжений сдвига в присутствии водной среды с получением композитных микрочастиц, содержащих один или более полимеров в

первой фазе и наночастицы во второй фазе.

71. Стабильная водная дисперсия микрочастиц, содержащих наночастицы, получаемая по способу по п.3.

5 72. Композиция для нанесения электроосаждаемого покрытия, включающая фазу смолы, диспергированную в водной среде, при этом упомянутая фаза смолы содержит: (а) электроосаждаемую смолу, содержащую атомы активного водорода и имеющую ионные группы; (b) отвердитель, имеющий функциональные группы, реакционноспособные по отношению к атомам активного водорода у (а); и (с) стабильную водную дисперсию композитных микрочастиц, полученных по способу по п.3.

10 73. Субстрат с нанесенным покрытием, включающий электропроводящий субстрат, и нанесенное покрытие, полученное поверх, по меньшей мере, части субстрата из композиции для нанесения электроосаждаемого покрытия по п.72.

74. Композиция для нанесения покрытия, содержащая стабильную водную дисперсию микрочастиц, полученных способом по п.3.

15

20

25

30

35

40

45

50