



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 5/32 (2018.08); C09D 175/04 (2018.08); C01G 21/21 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016113391, 08.04.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.04.2016Дата регистрации:
08.10.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.04.2016

(43) Дата публикации заявки: 12.10.2017 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 08.10.2018 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

196158, Санкт-Петербург, Московское ш., 44,
ФГУП "Крыловский государственный
научный центр"

(72) Автор(ы):

Евстропьев Сергей Константинович (RU),
Киселев Валерий Михайлович (RU),
Матвеевцев Антон Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Российская Федерация, от имени которой
выступает Министерство промышленности
и торговли Российской Федерации (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: В.М.КИСЕЛЕВ И ДР.Светопоглощающие композиционные
покрытия на основе оксидных полых
микрофер и сульфида свинца. Оптический
журнал, 2015, 82, 12, с. 60-64. RU 2310670 C9,
10.01.2008. RU 2404219 C2, 20.11.2010. RU
2443739 C1, 27.02.2012. WO 2015136531 A2,
17.09.2015. RU 2123509 C1, 20.12.1998. Е.И.
КИЯНЕНКО И ДР. Влияние структуры
антикоррозионных (см. прод.)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к покрытиям, обладающим способностью поглощать световое излучение определенного диапазона частот. Композиция покрытия включает в себя неорганический пигмент, полимерное связующее, отвердитель, растворители, и имеет следующий

состав, в вес. %: уретановый каучук 7-10, полиизоцианат 2-5, этилацетат 50-75, ацетон 1-5, сульфид свинца 8-40. Технический результат: получение покрытия, обладающего высокой однородностью и адгезией к твердым материалам. 1 з.п. ф-лы, 2 табл.

(56) (продолжение):

уретановых покрытий на стойкость к средам нефтехимпродуктов. Вестник Казанского технологического университета, 2011, Т. 14, N2, с. 113.

RU 2 669 097 C2

RU 2 669 097 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09D 5/32 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C01G 21/21 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09D 5/32 (2018.08); C09D 175/04 (2018.08); C01G 21/21 (2018.08)(21)(22) Application: **2016113391, 08.04.2016**(24) Effective date for property rights:
08.04.2016Registration date:
08.10.2018

Priority:

(22) Date of filing: **08.04.2016**(43) Application published: **12.10.2017 Bull. № 29**(45) Date of publication: **08.10.2018 Bull. № 28**

Mail address:

**196158, Sankt-Peterburg, Moskovskoe sh., 44,
FGUP "Krylovskij gosudarstvennyj nauchnyj
tsentr"**

(72) Inventor(s):

**Evstropev Sergej Konstantinovich (RU),
Kiselev Valerij Mikhajlovich (RU),
Matveentsev Anton Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Rossijskaya Federatsiya, ot imeni kotoroj
vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i
torgovli Rossijskoj Federatsii (RU)**(54) **COMPOSITION FOR LIGHT-ABSORBING COATING**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to coatings having the ability to absorb light of a certain frequency range. Coating composition includes an inorganic pigment, a polymeric binder, a hardener, solvents, and has the following composition, in weight. %: urethane rubber

7–10, polyisocyanate 2–5, ethyl acetate 50–75, acetone 1–5, lead sulphide 8–40.

EFFECT: technical result: obtaining a coating having high homogeneity and adhesion to solid materials.

1 cl, 2 tbl

Изобретение относится к способу получения специальных покрытий, обладающих способностью поглощать световое излучение определенного диапазона частот и может быть использовано для нанесения на крупногабаритные объекты и сооружения различного назначения традиционными методами (кистью, валиками, краскопультом), не требующими сложного специального технологического оборудования.

Из уровня техники широко известны несколько различных типов светопоглощающих покрытий. Повышенной спектральной селективностью отличается светопоглощающее покрытие (Замковец А.Д., Качан С.М., Понявина А.Н. Светопоглощающее покрытие. Патент РФ 2370797 С1 (20.10.2009); Бюлл. №29; G02B 5/22; B82B 1/00), в котором дисперсные слои состоят из плотноупакованных монослоев частиц металла, размером от 2 до 50 нм. В нем диэлектрические слои выполнены с оптической толщиной $\lambda_0/4$, где λ_0 - длина волны максимума полосы поверхностного плазмонного поглощения монослоя металлических частиц, для которой коэффициент поглощения дисперсного металлического слоя превышает коэффициент поглощения массивного металла.

Металлы, для которых полосы плазмонного поверхностного резонанса дисперсных слоев расположены в оптическом спектральном диапазоне это - Ag, Cu, Au, Al. Диэлектрические материалы, прозрачные в области проявления поверхностных плазмонных резонансов дисперсных металлических слоев - фториды, окислы и галогениды щелочных металлов.

Известно светопоглощающее покрытие (Craighead H.G., Howard R.E., Light-absorbing materials - Patent USA 4284689 (опубл. 18.08.1981); F24J 2/00 (20060101); F24J 2/48), изготовленное из кремния и имеющее пористую структуру определенного размера. Недостатками такого покрытия является то, что его светоотражательная способность существенно изменяется при контакте с водой, сложность изготовления и высокая стоимость покрытия.

Известно многослойное покрытие (Quesnel E., Chaton P., Light absorbing coating with high absorption capacity. - Patent USA 6335142 B1 (01.01.20020; G11B 7/135; G02B 5/28; G02B 5/00), которое включает слои диэлектрика (оксид титана, оксид алюминия) и слой металла толщиной более 1 мкм. Существенным недостатком описанного в этом патенте покрытия является его высокая стоимость и сложность технологического процесса его изготовления.

Известно покрытие (Hiromitsu Takeda, Kayo Yabuki, Visible light absorbing film, structural member having this visible light absorbing film and visible light absorbing ink which forms visible light absorbing film. - Patent USA 7927696 B2 (опубл. 19.04.2011); B32B 15/08; G021B 5/22; B32B 7/02; C09D 11/02), содержащее специально изготовленные оксидные пигменты. Недостатком этого покрытия является высокая стоимость и сложность изготовления его исходных компонентов.

По технической сущности наиболее близким к предлагаемому покрытию является покрытие (Krauthauser H., Gruner C, Huthmacher G. Coating composition for producing heat radiation-reflecting coatings. - Patent USA 5962143 (17.06.1997); C09D 5/00), содержащее пигмент черного цвета, поглощающий световое излучение видимого диапазона и обладающее высоким отражением в инфракрасной (далее по тексту ИК) области спектра. Описанное в этом патенте покрытие содержит в своем составе, вес. %:

органический пигмент черного цвета	1-8;
цветной пигмент	0,1-10;
белый пигмент	0-10;
высокодисперсная кремниевая кислота	3-30;
прочие пигменты и разбавители	0-25;

связующие материалы
красящие добавки

40-85;
0-10.

Существенным недостатком покрытия, описанного в патенте США 5962143 является то, что отражение от него светового излучения видимой части спектра может достигать 15%. Для многих технических задач столь высокий уровень отражения является неприемлемым. Кроме того, использование органических красителей в качестве черных пигментов может определять низкую фотостойкость покрытия и при длительном воздействии солнечного света может происходить фотодеструкция красителя и изменение отражательных характеристик покрытия.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является создание композиции для светопоглощающего покрытия с низким отражением в видимой части спектра и относительно высоким отражением в ближней ИК области спектра.

Техническим результатом настоящего изобретения является разработка композиции для изготовления покрытия с низким отражением (менее 2%) в видимой части спектра (300-700 нм) и относительно высоким отражением (более 15%) в ближней ИК области спектра (2000-2600 нм). Кроме того, композиция обладает высокой адгезией к твердым материалам различной химической природы (металл, стекло, керамика, пластмасса).

Технический результат изобретения обеспечивается тем, что композиция для светопоглощающего покрытия, включающая неорганический пигмент, полимерное связующее, отвердитель и растворители, отличающееся тем, что она имеет состав, содержащий вес. %:

Уретановый каучук	7-10 вес. %;
Полиизоцианат	2-5 вес. %;
Этил ацетат	50-75 вес. %;
Ацетон	1-5 вес. %;
Сульфид свинца	8-40 вес. %.

С целью увеличения его теплоизоляционных свойств композиция дополнительно содержит 8-30 вес. % оксидных микросфер, имеющих размер 10-150 мкм.

Технологический процесс изготовления композиции включает:

- 1) изготовление свежесажженного сульфида свинца из водных растворов солей;
- 2) сушку полученного порошкообразного продукта;
- 3) приготовление жидкой органо-неорганической композиции путем смешения высушенного порошка с органическими компонентами - вяжущим компонентом, растворителем, пластификатором и инициатором полимеризации.

Композиция, используемая для нанесения светопоглощающего покрытия, включает следующие компоненты в соотношении:

Уретановый каучук	7-10 вес. %;
Полиизоцианат	2-5 вес. %;
Этилацетат	50-75 вес. %;
Ацетон	1-5 вес. %;
Сульфид свинца	8-40 вес. %.

Полимерной структурообразующей основой материала покрытия является полиуретан. Этот компонент обеспечивает формирование однородного, твердого и механически прочного покрытия, обладающего высокой химической устойчивостью и хорошей адгезией к поверхности различных материалов. Содержание уретанового каучука в композиции составляет 7-10 вес. %. При содержании уретана более 10 вес. % композиция характеризуется высокой вязкостью, что затрудняет ее гомогенизацию и приводит к ухудшению однородности светопоглощающего покрытия. При содержании

уретана менее 7 вес. % композиция характеризуется низкой однородностью, а материал покрытия характеризуется низкой твердостью и механической прочностью.

В качестве отвердителя разработанной композиции используется полиизоцианат (ПИЦ) (ТУ 6-03-375). Содержание отвердителя в композиции составляет 2-5 вес. %.

5 При содержании отвердителя свыше 5 вес. % формирующееся покрытие характеризуется низкой однородностью. Слишком низкое содержание отвердителя приводит к значительному увеличению продолжительности процессов полимеризации и низкой механической прочности формирующегося покрытия.

10 Этилацетат используется в композиции в качестве растворителя. При содержании этого компонента менее 55 вес. % композиция обладает высокой вязкостью и низкой однородностью. При содержании этилацетата более 75 вес. % композиция после перемешивания быстро теряет однородность и наблюдается выделение осадка, а также ухудшаются светопоглощающие и механические свойства формируемого покрытия.

15 Относительно небольшая добавка ацетона позволяет оптимизировать как вязкостные свойства композиции, так и улучшить ее адгезию к обрабатываемой поверхности. При содержании ацетона более 5 вес. % ухудшается однородность как самой композиции, так и формируемого покрытия из-за высокой скорости испарения этого компонента. При незначительном содержании ацетона наблюдается некоторое ухудшение адгезионных свойств композиции.

20 Поглощение света в видимой части спектра обеспечивается введением в состав покрытия высокодисперсного сульфида свинца. Высокая дисперсность PbS обеспечивает седиментационную устойчивость жидкой композиции и однородность формируемого покрытия.

25 Для получения высокодисперсного сульфида свинца используется метод химического осаждения из водных растворов. В этом методе формирование дисперсного осадка сульфида свинца осуществляется при добавлении при перемешивании водного раствора сульфида щелочного металла (например, сульфида натрия) к водному раствору растворимой соли свинца. В результате химической реакции происходило образование

30
$$\text{Na}_2\text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbS}\downarrow + 2 \text{NaNO}_3 \quad (1)$$

35 Последующее отделение осадка фильтрованием, его промывка и сушка приводит к получению высокодисперсного порошка сульфида свинца. Полученный порошок тщательно перемешивается с предварительно изготовленной жидкой полимерной композицией.

40 Содержание сульфида свинца в композиции, наносимой на поверхность изделия, составляет 8-40 вес. %. При содержании сульфида свинца менее 8 вес. % формируемое покрытие обладает слабым светопоглощением в видимой части спектра (коэффициент отражения составляет более 2%). При содержании сульфида свинца более 40 вес. % композиция характеризуется низкой однородностью.

ПРИМЕР 1

45 Для изготовления высокодисперсного светопоглощающего пигмента навеска нитрата свинца при перемешивании магнитной мешалкой растворялась в воде при комнатной температуре. К полученному раствору добавлялся предварительно изготовленный водный раствор сульфида натрия.

Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса. Высушенный осадок перемешивали при комнатной температуре с предварительно изготовленной жидкой полимерной композицией.

Спектры отражения покрытий были измерены на спектрофотометре Shimadzu UV 3600.

Химический состав и некоторые свойства полученных покрытий указаны в табл. 1.

5 Покрытия были нанесены на поверхность материалов различной химической природы - керамику, стекло и сталь. Эксперименты показали, что наблюдается хорошая адгезия покрытий к поверхности всех использованных материалов. Толщина покрытий составляла 0,3-0,8 мм.

10 Данные, приведенные в табл. 1 свидетельствуют о том, что покрытия 1, 4 характеризуются низким отражением света в видимой части спектра (менее 2%), а отражение света в ИК области спектра превышает 10%.

15 Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1 видно, что при содержании сульфида свинца более 40 вес. % покрытие имеет низкую однородность (покрытие 2), а при уменьшении содержания PbS менее 9 вес. % покрытие демонстрирует серый оттенок и коэффициент отражения света в видимой части спектра превышает 2% (покрытие 3).

20 При содержании полиизоцианата в составе композиции более 5 вес. % невысока однородность формирующегося покрытия, на его поверхности видны отдельные крупные серые включения (покрытие 5). При содержании полиизоцианата менее 2 вес. % длительность процесса полимеризации сформированного покрытия резко возрастает и значительно ухудшается его механическая прочность и твердость (покрытие 6).

25 Из данных этой же таблицы видно, что при содержании уретана менее 7 вес. % формируемое покрытие имеет низкую однородность (видимые глазом включения) и механическую прочность (покрытие 7). Эксперименты также показали, что при содержании уретана более 10 вес. % наблюдается высокая вязкость и низкая однородность композиции (покрытие 8).

Отсутствие в составе композиции ацетона покрытие неоднородно покрывает поверхность подложки (покрытие 9). При содержании ацетона свыше 5 вес. % наблюдается ухудшение однородности как самой композиции, так и формируемого покрытия из-за высокой скорости испарения этого компонента (покрытие 10).

30 Уменьшение содержания этилацетата в составе композиции до уровня менее 50 вес. % приводит к тому, что композиция обладает высокой вязкостью и низкой однородностью (покрытие 11). При высоком содержании этого компонента, превышающем 75 вес. % композиция после перемешивания быстро теряет однородность и наблюдается выделение осадка, а также ухудшаются светопоглощающие и механические свойства формируемого покрытия (покрытие 12).

ПРИМЕР 2

Для изготовления покрытия с теплоизоляционными свойствами в качестве жидкой композиции, использовали предварительно изготовленную смесь (смесь Б1), имеющую химический состав:

40 Свежеосажденный сульфид свинца 25 вес. %;
Уретан 10 вес. %;
Полиизоцианат 3 вес. %;
Этилацетат 58 вес. %
Ацетон 4 вес. %.

45 К этой смеси Б1 при интенсивном перемешивании добавляли порошок, состоящий из силикатных микросфер, имеющих размеры 10-120 мкм. Теплопроводность этих микросфер при 20°C составляла 0,05-0,1 Вт/м·К.

Полученная композиция наносилась на поверхность стальной пластины размером

120×120×3 мм и подвергалась сушке в воздушной атмосфере при комнатной температуре. Полученные покрытия имели толщину 0,3 мм и равномерно покрывали поверхность подложек.

Спектры отражения покрытий были измерены на спектрофотометре Shimadzu UV 3600. Оценка теплопроводности и термостойкости покрытий была осуществлена путем измерения температур на противоположных сторонах покрытия, причем с одной стороны покрытия находилась термостабилизированная поверхность с заданной температурой, а на другой поверхности покрытия осуществлялось контрольное измерение температуры.

В таблице 2 приведены химический состав и некоторые свойства полученных покрытий.

Экспериментальная оценка теплопроводности и термостойкости покрытий 12-15 (таблица 2) показала отсутствие каких-либо повреждений их структуры при скачкообразном изменении температуры ($\Delta T=50K$) и обеспечивала поддержание этого температурного перепада в течение 40 минут, что подтверждает высокие теплоизолирующие свойства покрытий.

Покрытия 12, 14-16 обладают высокой однородностью и высокими светопоглощающими свойствами. Покрытие 13, содержащее более 30 вес. % микросфер неоднородно и характеризуется повышенным отражением света в видимой части спектра (таблица 2). Покрытие 16, содержащее только 7 вес. % микросфер не обеспечивало поддержания этого температурного перепада и обладало низкими теплоизолирующими свойствами.

Таким образом, оптимальным сочетанием светопоглощающих и теплоизоляционных свойств обладают покрытия, содержащие 8-30 вес. % силикатных микросфер.

Таблица 1 Химический состав и свойства покрытий

№ п/п	Химический состав покрытия, вес. %					Коэффициент отражения в видимой части спектра ($\lambda=550$ нм)	Коэффициент отражения в ИК области спектра ($\lambda=2600$ нм)	Внешний вид покрытия и
	Уре тан	Сульфид свинца	Полиизоцианат	Этил-ацетат	Ацетон			
1	7	39,5	2	50,5	1	1,4	15	Однородное твердое покрытие черного цвета
2	7	40,5	2	50	0,5	1,5	12	Неоднородное твердое покрытие черного цвета
3	10	7,9	5	75	2,1	4,8	12	Однородное твердое покрытие серого цвета
4	10	8,5	5	74	2,5	1,9	15	Однородное твердое покрытие черного цвета
5	8	29	6	56	1	1,8	13	Неоднородное твердое покрытие черного цвета
6	7	15	1,9	74	2,1	1,9	11,6	Низкая механическая прочность покрытия
7	6,9	33,5	5	50	4,6	1,8	12	Низкая однородность и низкая механическая прочность покрытия
8	10,1	24	5	58	2,9	1,8	13	Высокая вязкость композиции и низкая однородность покрытия
9	8	35	5	52	-	1,8	18	Покрытие неоднородно покрывает поверхность подложки
10	9	30,9	5	50	5,1	1,9	-	Низкая однородность покрытия

11	10	32	5	49	4	1,8	14	Композиция обладает высокой вязкостью и низкой однородностью
12	7	9	4	76	4	4,9	-	Низкая прочность покрытия

5 Таблица 2 Химический состав и свойства покрытий

№ п/п	Химический состав покрытия, вес. %		Коэффициент отражения в видимой части спектра ($\lambda=550$ нм).	Коэффициент отражения в ИК области спектра ($\lambda=2500$ нм)	Внешний вид покрытия и теплоизолирующие свойства
	Смесь Б1	Керамические микросферы			
12	70	30	1,8	18	Однородное твердое покрытие черного цвета. Высокие теплоизолирующие свойства.
13	69	31	6,6	17	Неоднородное твердое покрытие черного цвета. Высокие теплоизолирующие свойства.
14	85	15	1,9	15	Однородное твердое покрытие черного цвета. Высокие теплоизолирующие свойства.
15	90	10	1,7	17	Однородное твердое покрытие черного цвета. Высокие теплоизолирующие свойства.
16	93	7	1,5	17	Однородное твердое покрытие черного цвета. Низкие теплоизолирующие свойства.

(57) Формула изобретения

25 1. Композиция для светопоглощающего покрытия, включающая неорганический пигмент, полимерное связующее, отвердитель и растворители, отличающаяся тем, что она имеет состав, содержащий, вес. %:

Уретановый каучук	7-10;
Полиизоцианат	2-5;
Этилацетат	50-75;
Ацетон	1-5;
Сульфид свинца	8-40

35 2. Композиция для светопоглощающего покрытия по п. 1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит 8-30 вес. % оксидных микросфер, имеющих размер 10-150 мкм.