



NORGE

(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **309235**

(13) **B1**

(51) **Int Cl<sup>7</sup> C 09 D 5/02**

## Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	19953501	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.09.06	(85) Videreføringsdag	1994.09.08, GB, 9418127
(24) Løpedag	1995.09.06	(30) Prioritet	1995.05.16, GB, 9510110
(41) Alm. tilgj.	1996.03.11		
(45) Meddelt dato	2001.01.02		

(71) Patenthaver	Tioxide Group Services Ltd, 137-143 Hammersmith Road, Lincoln House, London W14 0QL, England, GB
(72) Oppfinner	Michael John Trendell, Yarm, Cleveland, England, GB Kevin Drury, Stockton on Tees, Cleveland, England, GB Daniel James Rutherford, Yarm, Cleveland, England, GB John Christopher William Hodge, Richmond, N. Yorks, England, GB Keith Robson, Whitesmocks, Durham, England, GB
(74) Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau AS, 0134 Oslo

---

(54) **Benevnelse** **Vannholdig malingsblanding**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 113435, WO 9312183, EP A 549163

(57) **Sammendrag** Vannholdig malingsblanding omfattende en filmdannende første organiske polymer og et strukturert komposittpigment, og som har en partikkelvolumkonsentrasjon som er større enn 55 %. Det strukturerte komposittpigment er dannet fra partikler av et uorganisk pigment og partikler av en andre organiske polymer som er en ikke-filmdannende polymer. Malingsblandingen i henhold til dette har en forbedret opasitet sammenlignet med konvensjonelle malinger og er generelt mindre tilbøyelige til å misfarge sammenlignet med kjente malinger med en lignende partikkelvolumkonsentrasjon.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en vannholdig malingsblanding omfattende en vandig emulsjon av en filmdannende første organisk polymer og et komposittpigment.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Generelt øker dekkevnen hos en pigmentert tørket malingsfilm når andelen pigment i filmen øker. I de fleste malings-systemer vil imidlertid opphopning av partikler av effektive pigmenter som titandioksyd nedsette dekkevnen, slik at den dekning som oppnås ikke er lineært relatert til mengden pigment tilstede. Videre, når volumkonsentrasjonen av pigmenter i malingsfilmen er høy kan filmintegriteten reduseres da det er utilstrekkelig polymert bindemiddel tilstede til å fylle mellomrommene mellom pigmentpartiklene. Følgelig blir egenskaper som misfargings- og skrubbefasthet kompromittert.

I den senere tid er det omtalt en rekke metoder for fremstilling av strukturerte komposittpigmentdannende materialer hvor partikkelformede pigmenter er forbundet med "spacer" partikler på en slik måte at pigmentet er mer jevnt fordelt i systemet inneholdende disse komposittmaterialer. Den relative størrelsen på "spacer" partiklene sammenlignet med størrelsen på pigmentpartiklene er en viktig parameter for disse strukturerte komposittpigmentdannende materialer. Matematisk modellering ved anvendelse av en Monte Carlo metode for å forutsi romlig fordeling av pigmentpartikler assosiert med "spacer" partikler av forskjellige størrelser har forutsagt at den optimale størrelsen på "spacer" partikler for vanlige uorganiske pigmenter (f.eks. titandioksydpigmenter) er i størrelsesområdet fra 0,05 til 0,10  $\mu\text{m}$ .

Denne teori er vanligvis blitt funnet å være opprettholdt i mange malingssystemer. Det er imidlertid blitt funnet at i systemer med en relativt høy pigmentvolumkonsentrasjon vil partikler av polymermaterialer med en større størrelse gi malinger med en høyere opasitet.

Et formål for den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en ny malingsblanding hvor nyttevirkingen av bruk av pigmentene og mengden av partikkelmaterial tilstede i den tørkede malingsfilm er høy men hvor malingsfilmen likevel bibeholder ønskede egenskaper.

Foreliggende oppfinnelse vedrører således en vannholdig malingsblanding omfattende en vandig emulsjon av en filmdannende første organisk polymer og et komposittpigment som er kjennetegnet ved at komposittpigmentet er en strukturert kompositt av uorganiske pigmentdannende partikler og partikler av en andre organisk polymer, idet den andre organiske polymer er en ikke-filmdannende polymer, og idet den vannholdige malingsblanding har en partikkelvolumkonsentrasjon som er større enn 55 %.

Betegnelsen "pigmentvolumkonsentrasjon" er vanlig brukt innen malings- og belegningsindustrien som et mål på den andel av en tørket malingsfilm, uttrykt i volum, som består av pigmentdannende partikler. Betegnelsen blir ofte brukt som et mål på den andel av alle komponenter i filmen som ikke er avledet fra den filmdannende polymer. Følgelig er komponenter som generelt ikke betraktes som pigmentdannende, som fyllstoff og ikke-pigmentdannende rigide polymerkuler, inkludert når pigmentvolumkonsentrasjonen beregnes. I forbindelse med den foreliggende oppfinnelse anvendes den mer nøyaktige betegnelse "partikkelvolumkonsentrasjon" for å indikere at volumet som måles er totalvolumet av alle partikkelformede faststoffer inkluderende pigmenter, partikler av organisk polymer og andre uorganiske partikler som fyllstoffpartikler. Der det er egnet anvendes betegnelsen "pigmentvolumkonsentrasjon" for å referere til volumet av de pigmentdannende partikler alene.

Malingsblandingen i henhold til oppfinnelsen inneholder en vandig emulsjon av en filmdannende første organisk polymer. Betegnelsen "filmdannende polymer" anvendes generelt innen malings- og belegningsindustrien for å beskrive en polymer som, når den anvendes som et bindemiddel i en maling, kan

koalescere og danne en koherent film under betingelsene som anvendes for å tørke en påført malingsfilm. Normalt får malingsfilmen tørke ved omgivelsestemperatur uten at det vil tilføres ytterligere varme for å understøtte filmdannelse. Polymerer som krever oppvarming for å fremme koalescens og filmdannelse kan passende anvendes i blandingen ifølge oppfinnelsen. Vanligvis vil den filmdannende første organiske polymer ha en minimal filmdannelsestemperatur (MFFT) som målt i henhold til ASTM D2354 på under 25°C. MFFT er foretrukket mellom 0°C og 20°C.

Enhver filmdannende organisk polymeremulsjon som kan anvendes i vannholdige emulsjonsmalinger kan passende anvendes i malingsblandinger i henhold til oppfinnelsen. Foretrukne emulsjoner inkluderer emulsjoner av akrylpolymerer, polyvinylacetat og kopolymerer som styren/butadien, vinylacetat/akrylat-er, styren-akrylforbindelser, vinylacetat/versat og klorerte kopolymerer.

Et strukturert komposittpigment er tilstede i malingsblandinger i henhold til oppfinnelsen. Dette komposittpigment er dannet fra partikler av uorganisk pigment og partikler av en organisk polymer som er forenet i en struktur som medvirker til å gi optimal dispersjon av pigmentpartiklene i en tørket malingsfilm. Man mener at polymerpartiklene virker som "spacers" for å redusere homoflokkulering av de pigmentdannende partikler under tørking av malingsfilmen. En rekke slike strukturerte kompositter er i den senere tid beskrevet og disse kompositter kan anvendes i blandingene i henhold til oppfinnelsen. PCT patentsøknad WO 90/01516 beskriver for eksempel komposittpartikler som omfatter uorganiske opasitetspartikler adherert til eller innesluttet i overflaten av termoplastmikrokuler, PCT patentsøknad WO 91/01798 beskriver organiske pulvere som er fremstilt ved å sammenbringe komponentpartikler under forstøvningsbetingelser, EP patentsøknad 0 549 163 beskriver polymermodifisert titandioksyd hvor polymerpartiklene er kjemisk bundet til en polymer vannoppløselig forbindelse inneholdende enheter som er adsorberbare

på titandioksyd, PCT patentsøknad WO 93/11183 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av blandede dispersjoner ved å justere zeta-potensialene av komponentpartiklene, og PCT patentsøknad WO 93/12183 beskriver komposittpartikler hvor polymerpartikkelkomponenten er fremstilt ved spesifiserte emulsjonspolymeriseringsprosesser. Den strukturerte kompositt er imidlertid foretrukket fremstilt ved hjelp av en fremgangsmåte som beskrevet i UK patentsøknad GB 2 267 503. I overensstemmelse med GB 2 267 503 blir en strukturert kompositt for anvendelse i forbindelse med den foreliggende oppfinnelse dannet ved interaksjonen av en dispersjon av uorganiske pigmentdannende partikler som har en overflate-ladning med partikler av en organisk polymer med motsatt overflateladning, og partikkelkomponentene i kompositten holdes i forening med hverandre ved hjelp av de motsatte overflateladninger på partiklene. En dispersjon av et uorganisk pigment med en pH hvorved partiklene derav har en positiv overflateladning (for eksempel pH 4) blandes typisk med en dispersjon av polymerpartikler ved den samme pH, idet polymerpartiklene har en negativ overflateladning. Når kompositten dannes ved en pH-verdi på for eksempel 4, blir pH i dispersjonen av komposittpartikler deretter vanligvis justert til en pH lik den som normalt anvendes for å danne vandige emulsjonsmalinger. Når en slik justering gjennomføres, blir pH i dispersjonen vanligvis justert til en verdi i området fra 7 til 9.

De uorganiske partikler som er én komponent av den strukturerte kompositt er partikler av en uorganisk forbindelse som kan anvendes som et pigment. Uorganiske pigmenter som kan anvendes omfatter titandioksydpigmenter, sinkoksydpigmenter, antimonoksyder, bariumpigmenter, kalsiumpigmenter, zirkoniumpigmenter, krompigmenter, jernpigmenter, magnesiumpigmenter, blypigmenter, sinksulfid og litopon. Det uorganiske pigment er foretrukket et titandioksydpigment og mest foretrukket et rutil-titandioksyd.

Partiklene av uorganisk pigment kan være ubelagte men de kan

også ha et belegg som vanlig innen pigmentteknikken. Kommerielt tilgjengelige titandioksyd-pigmentdannende partikler har for eksempel normalt et belegg av en forbindelse som et uorganisk oksyd, et fosfat eller et silikat. Titandioksyd belagt med et oksyd av aluminium, silisium, zirkonium eller titan er for eksempel passende for å anvende i dannelsen av den strukturerte kompositt anvendt i malingsblandingen i henhold til oppfinnelsen.

Partikkelstørrelsen til de uorganiske pigmentdannende partikler er slik at de pigmentdannende egenskaper til den strukturerte kompositt optimaliseres. For titandioksyd er for eksempel parameteren som generelt betraktes til mest å påvirke de pigmentdannende egenskaper, krystallstørrelsen som foretrukket er mellom 0,05 og 0,50  $\mu\text{m}$ . For anatas-titandioksyd er den gjennomsnittlige krystallstørrelsen mest foretrukket mellom 0,10 og 0,35  $\mu\text{m}$  og for rutil-titandioksyd er den mest foretrukne gjennomsnittlige krystallstørrelse mellom 0,20 og 0,30  $\mu\text{m}$ .

De andre organiske polymerpartikler som er en komponent i den strukturerte kompositt er dannet fra en organisk polymer som er definert som "ikke-filmdannende". Denne betegnelse skal forstås i forhold til den teknikk hvorved malingen i henhold til oppfinnelsen skal påføres. Mange malinger i henhold til oppfinnelsen vil være bestemt til å tørke ved omgivelsestemperaturer uten den overlagte tilførsel av varme, men innenfor rammen for oppfinnelsen er det inkludert malingsblandinger som er bestemt til å tørke ved hjelp av oppvarming. Polymerpartiklene som anvendes i den strukturerte kompositt koalescerer ikke til å danne en film under de betingelser hvor malingen er bestemt til å tørke. For malinger som er bestemt til å tørke ved omgivelsestemperaturer, har de andre organiske polymerpartikler foretrukket en glasstemperatur som er større enn 30°C. Mest foretrukket er glasstemperaturen større enn 50°C.

De andre organiske polymerpartikler kan omfatte faste par-

partikler av polymeren, men partikler som inneholder vesikler eller som er hule er også passende. Når vesikkelformede eller hule polymerpartikler anvendes, vil de generelt bidra til opasiteten hos den tørre malingsfilm på grunn av tilstedeværelsen av luft inne i partiklene.

Et stort antall polymerer og kopolymerer kan anvendes for å fremstille de andre organiske polymerpartikler, og den fagkyndige på området vil uten problemer kunne velge passende polymerer basert på en passende glasstemperatur. Polymerer og kopolymerer av etylenumettede monomerer som styren, divinylbenzen, butadien, vinylklorid, akrylonitril, akrylestere som metylmetakrylat og metylakrylat, etylen, propylen og tetrafluoretylen er passende, og kondensasjonspolymerer som polyesterer, polyesteramider, polyuretaner og ureaaldehydharpikser er også egnet. Glasstemperaturen til polymerpartiklene kan økes ved å innføre tverrbindinger i polymeren.

Partikkelstørrelsen til de andre organiske polymerpartikler velges i henhold til malingsfilmens ønskede egenskaper etter tørking. Når malingen er utformet til å gi god skrubbefasthet ved en høy partikkelvolumkonsentrasjon, anvendes foretrukket partikler av en andre organisk polymer med en relativ liten størrelse. Den foretrukne størrelse vil avhenge av naturen av de uorganiske pigmentdannende partikler, men de andre organiske polymerpartikler vil generelt ha en gjennomsnittlig størrelse i området fra 0,02 til 0,30  $\mu\text{m}$ . Når pigmentdannende titandioksyd anvendes som den uorganiske pigmentdannende komponent, er den foretrukne gjennomsnittlige størrelsen for de andre organiske polymerpartikler fra 0,02 til 0,20  $\mu\text{m}$  når optimal misfargings- og skrubbefasthet er ønskelig, og mest foretrukket er den gjennomsnittlige størrelse fra 0,03 til 0,10  $\mu\text{m}$  for optimal misfargings- og skrubbefasthet.

Opasiteten til en malingsfilm dannet fra en blanding i henhold til oppfinnelsen har imidlertid overraskende blitt funnet til å være forbedret når andre organiske polymerpartikler med noe større partikkelstørrelse anvendes i komposittpigmentet. For

optimal opasitet er den gjennomsnittlige størrelse av de andre organiske polymerpartikler generelt mellom 0,20 og 0,50  $\mu\text{m}$  skjønt den foretrukne størrelse avhenger i noen grad av naturen og størrelsen av de uorganiske pigmentdannende partikler. Den foretrukne gjennomsnittlige partikkelstørrelse er vanligvis mellom 0,20 og 0,40  $\mu\text{m}$ . Når pigmentdannende titandioksyd anvendes er den foretrukne gjennomsnittlige størrelse av partiklene av den andre organiske polymer i området fra 0,20 til 0,30  $\mu\text{m}$ . Når disse større andre organiske polymerpartikler anvendes, har malingsfilmen generelt en dårligere skrubbefasthet enn når mindre andre organiske polymerpartikler anvendes.

Andelene av andre organiske polymerpartikler og uorganiske pigmentdannende partikler i kompositten velges også for å optimalisere den pigmentdannende effekt for det valgte malingssystem og avhenger av de relative størrelser og naturen av komponentpartiklene. Én foretrukket kompositt omfatter pigmentdannende rutil-titandioksyd med en gjennomsnittlig krystallstørrelse mellom 0,20 og 0,30  $\mu\text{m}$  og polystyrenpartikler med en gjennomsnittlig størrelse mellom 0,08 og 0,12  $\mu\text{m}$  og hvor forholdet mellom polystyren og titandioksyd, uttrykt i volum, er mellom 0,3:1 og 2,6:1. Forholdet er foretrukket fra 0,5:1 til 1,5:1, uttrykt i volum. En annen foretrukket kompositt omfatter likeledes partikler av titandioksyd og polystyrenpartikler med en gjennomsnittlig størrelse mellom 0,04 og 0,08  $\mu\text{m}$  hvor forholdet mellom polystyren og titandioksyd er fra 0,1:1 til 1,3:1, uttrykt i volum. Forholdet i denne andre foretrukne kompositt er foretrukket fra 0,3:1 til 1:1, uttrykt i volum. En tredje foretrukket kompositt hvor det anvendes polystyrenkuler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse i området fra 0,20 til 0,40  $\mu\text{m}$  og rutil-titandioksyd med en gjennomsnittlig krystallstørrelse mellom 0,20 og 0,30  $\mu\text{m}$  har et forhold mellom polystyrenkuler og titandioksyd mellom 0,4:1 og 3,0:1, uttrykt i volum. I denne tredje foretrukne kompositt er foretrukket forholdet mellom polystyren og titandioksyd mindre enn 1,5:1, uttrykt i volum, og ofte observeres ingen fordel med hensyn til opasitet når

forholdet mellom polystyren og titandioksyd er større enn 1:1, uttrykt i volum.

Malingsblandingen i henhold til oppfinnelsen har en partikkelvolumkonsentrasjon på minst 55 %. Den foretrukne partikkelvolumkonsentrasjon for malingsblandingen i henhold til oppfinnelsen, basert på andre organiske polymerpartikler med en gjennomsnittlig størrelse fra 0,02 til 0,20  $\mu\text{m}$ , er fra 60 % til 90 %. Mest foretrukket er partikkelvolumkonsentrasjonen for denne utførelsesform fra 60 % til 80 %. Når malingsblandingen er basert på komposittpigmenter ved anvendelse av polymerpartikler med en gjennomsnittlig størrelse i området fra 0,20 til 0,50  $\mu\text{m}$ , er den foretrukne partikkelvolumkonsentrasjonen for malingsblandingen i henhold til oppfinnelsen fra 60 % til 80 %. Mest foretrukket er partikkelvolumkonsentrasjonen fra 65 % til 75 % når disse større partikler anvendes.

Partikkelvolumkonsentrasjon er et mål på volumet av partikler (pigment, polymerpartikler og annet partikkelmaterial) tilstede i en tørket malingsfilm dannet fra malingsblandingen. Vanligvis vil malingsblandingen i henhold til oppfinnelsen inneholde partikkelformede uorganiske forbindelser kjent som fyllstoff i tillegg til det strukturerte komposittpigment. Passende fyllstoff er de forbindelser som vanligvis anvendes i vannholdige emulsjonsmalinger som silika, silikater, aluminater, sulfater, karbonater og leirer.

Malingsblandingen i henhold til oppfinnelsen kan også inneholde partikkelpigmenter som titandioksyd, sinkoksyd og andre forbindelser beskrevet i det foregående som pigmenter så vel som organiske pigmenter tilsatt på vanlig måte uten den forutgående dannelsen av et strukturert komposittpigment. Polymerpartikler som kan være faste eller i vesikkelform kan også tilsettes uten forutgående dannelsen av et strukturert komposittpigment.

Et stort område av mengdeandeler av partikkelmaterialer kan

anvendes i malingsblandingene i henhold til oppfinnelsen, men generelt er den totale mengde uorganisk pigment tilstede, som kompositt eller på annen måte, tilstrekkelig til å gi en pigmentvolumkonsentrasjon (pvc) i en tørr film fra 5 % til 30 %, den totale mengde polymerpartikler tilstede, som kompositt eller på annen måte, er tilstrekkelig til å gi en polymerpartikkel (eller kule) volumkonsentrasjon (bvc) i en tørr malingsfilm fra 5 % til 20 %, og mengden fyllstoff tilstede er tilstrekkelig til å gi en fyllstoffvolumkonsentrasjon (evc) i en tørr malingsfilm fra 15 % til 70 %. Når gjennomsnittsstørrelsen av de andre organiske polymerpartikler er i området fra 0,02 til 0,20  $\mu\text{m}$ , er pvc foretrukket i området fra 7 % til 25 %, bvc er foretrukket i området fra 10 % til 20 % og evc er foretrukket i området fra 20 % til 50 %. Når den gjennomsnittlige størrelsen av de andre organiske polymerpartikler er i området fra 0,20 til 0,40  $\mu\text{m}$ , er pvc foretrukket i området fra 5 % til 25 % og mer foretrukket i området fra 10 % til 20 %, bvc er foretrukket i området fra 5 % til 20 % og mer foretrukket i området fra 7 % til 15 %, og evc er foretrukket i området fra 30 % til 60 % og mer foretrukket i området fra 40 % til 50 %.

Malingsblandingene i henhold til oppfinnelsen vil ofte også inneholde andre komponenter som passende tilsettes for å understøtte formuleringen av vandige emulsjonsmalinger som dispergeringsmidler, antiskumm midler, fukt midler, koalesceringsløsningsmidler og fungicider.

Strukturen tilhørende komposittpigmentene anvendt i malingsblandingene i henhold til oppfinnelsen fører til forbedret dispersjon av det uorganiske pigment i en tørr malingsfilm til sammenligning med konvensjonelle malinger. I tillegg bevirker tilstedeværelsen av polymerpartikler at malinger kan utformes ved høye partikkelvolumkonsentrasjoner uten innvirkning på egenskapene til den endelige malingsfilm. Det er generelt mulig å danne en maling med den samme misfargingsfasthet som en kjent maling men med en høyere partikkelvolumkonsentrasjon og med en forbedret opasitet. Opasiteten for malingene

inneholdende komposittpigmenter hvor det anvendes større partikler av en annen organisk polymer er generelt høyere og skrubbefastheten for malinger inneholdende komposittpigmenter hvor det anvendes mindre partikler av et annet organisk pigment er generelt høyere.

Oppfinnelsen skal illustreres ved hjelp av de etterfølgende eksempler.

#### **EKSEMPEL 1**

100 kg titandioksydpigment som selges under handelsnavnet TIOXIDE TR92 ble dispergert, ved anvendelse av en dispersjonsmølle med høy hastighet, i 59,9 kg vann med en pH på 4,5 og fortynnet saltsyre ble tilsatt for å holde pH ved 4,5. En dispersjon av polystyrenkuler (49,3 vekt% faststoffer) med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 100 nm ble justert til en pH på 4,5. 37,7 kg av denne dispersjon ble blandet med titandioksyddispersjonen ved å pumpe de to dispersjoner samtidig gjennom et T-rør. Etter blanding ble produktet omrørt i 10 min., pH ble økt til 8,5 med fortynnet ammoniumhydroksyd og produktdispersjonen ble malt i 2 min. Analyser viste at produktet var et strukturert komposittpigment med et forhold mellom polystyrenpartikler og pigmentpartikler på 0,78 til 1, uttrykt i volum.

Flere matte malinger med partikkelvolumkonsentrasjoner i området fra 60 % til 85 % ble fremstilt ved anvendelse av dette komposittpigment. For sammenligning med disse prøvemalinger ble flere kontrollmalinger fremstilt ved anvendelse av konvensjonelle fyllstoffer. Hver maling i henhold til oppfinnelsen ble sammenlignet med en konvensjonell maling som var tildannet til å ha det samme titandioksydinnhold, den samme volum% faststoffer og med den intensjon å matche misfargingsfasthet. For hver av de seks malinger ble kontrastforholdet målt ved anvendelse av et Morest Chart hvorpå malingsfilmer var blitt påført ved oppstrøk med en "No. 6K-bar" og misfarging ble bestemt på en arbitrær skala fra 1 til 10 (10 er den høyeste grad av misfarging) ved anvendelse

av Gilsonite. Malingene ble utformet som angitt detaljert i den etterfølgende tabell 1.

Alle testmalingene inneholdt den samme konsentrasjon av titandioksyd men ble utformet ved høyere partikkelvolumkonsentrasjoner enn kontrollmalingen for sammenligning. Kontrastforholdet for hver testmaling er imidlertid signifikant høyere enn kontrollen og misfargingsfastheten for testmalingene er lavere enn den for kontrollmalingene.

Tabell 1

	Vektdeler					
	Ktr. 1	Test A	Ktr. 2	Test B	Ktr. 3	Test C
Vann	41,77	34,42	42,73	33,67	43,64	34,83
Hydroksyetylcellulose (Cellulose QP4400)	0,53	0,46	0,39	0,32	0,25	0,18
Ammoniakk (0,88)	0,11	0,09	0,08	0,06	0,05	0,04
Na-salt av polykarboksylsyre (Dispex N40)	0,26	0,23	0,19	0,16	0,12	0,09
Ikke-ionisk surfaktant (Triton CF10)	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Koalesceringsløsningsmiddel (Texanol)	0,96	0,84	0,70	0,58	0,46	0,33
Skumdempende middel (Foamaster E75C)	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02
Biocid (Nuosept 95)	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02
Fyllstoff (Snowcal 60)	12,57	11,19	14,96	13,67	17,23	16,03
Fyllstoff (Polestar 200P)	12,57	11,19	14,96	13,67	17,23	16,03
Titandioksyd (Tioxide TR92)	13,07	-	12,73	-	12,40	-
Komposittmateriale (kule/TR92 dispersjon)	-	27,70	-	26,95	-	26,24
Vinylacetat/Veova 10 emulsjon (Vinamul 6955)	18,00	15,72	13,15	10,82	8,54	6,17
Partikkelvolumkonsentrasjon	60,0 %	65,9 %	70,0 %	75,9 %	80,0 %	85,9 %
TiO <sub>2</sub> pigmentvolumkonsentrasjon	15,0 %	15,0 %	15,0 %	15,0 %	15,0 %	15,0 %
Fyllstoff volumkonsentrasjon	45,0 %	39,2 %	55,0 %	49,2 %	65,0 %	59,2 %
Polymerkulevolumkonsentrasjon	-	11,7 %	-	11,7 %	-	11,7 %
Volum% faststoffer	30,0 %	30,0 %	30,0 %	30,0 %	30,0 %	30,0 %
<b>TESTRESULTATER</b>						
Kontrastforhold	87,1	89,4	91,1	92,3	94,1	95,3
Misfarging	1,5	1	5,5	4	7	6

**EKSEMPEL 2**

100 kg titandioksydpigment som selges under handelsnavnet TIOXIDE TR92 ble dispergert ved anvendelse av en høyhastighets-dispersjonsmølle i 59,9 kg vann med en pH på 4,5 og fortynnet saltsyre ble tilsatt for å holde pH ved 4,5. En dispersjon av polystyrenkuler (49,3 vekt% faststoffer) med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 100 nm ble justert til en pH på 4,5. 37,7 kg av denne dispersjon ble blandet med titandioksyddispersjonen ved å pumpe disse to dispersjoner samtidig gjennom et T-rør. Etter blanding ble produktet omrørt i 10 min., pH ble økt til 8,5 med fortynnet ammoniumhydroksyd og deretter ble dispersjonen malt i ytterligere to minutter. Analyse viste at dette produkt var et strukturert komposittpigment med et forhold mellom polystyrenpartikler og pigmentpartikler på 0,78:1, uttrykt i volum.

En matt maling ble fremstilt ved anvendelse av dette komposittpigment og sammenligningsmalinger ble også fremstilt ved anvendelse av kun titandioksydpigment eller titandioksydpigment pluss polystyrenkuler men uten dannelsen av et strukturert komposittpigment. Malingen i henhold til oppfinnelsen ble sammenlignet med disse sammenligningsmalinger som ble utformet til å ha det samme titandioksydinnhold, den samme prosentandel faststoffer og med den intensjon å matche misfargingsfastheten. For hver av malingene ble kontrastforhold (CR) og refleksjon i forhold til sort ( $R_B$ ) målt ved konstante spredningsmengder (20 m<sup>2</sup>/l) ved oppstrykning av filmer på en polyester (Melinex) film ved anvendelse av spiralpåfører og hvoretter filmene fikk tørke før CR og  $R_B$  verdiene ble bestemt med et Pacific Scientific Colorgard kolorimeter. Misfarging ble vurdert på en arbitrær skala fra 1 til 10 (10 er den høyeste grad av misfarging) ved anvendelse av Gilsonite og skrubbefasthet ble bestemt på en lignende arbitrær skala fra 1 til 10 (10 er den laveste skrubbefasthet) ved å skrubbe med en 10 % detergentoppløsning ved anvendelse av en Research Equipment Ltd. skrubbemaskin. Malingene ble dannet som angitt detaljert i den etterfølgende tabell 2.

Tabell 2

	Vektdeler		
	Ktr. 4A	Test D	Ktr. 4B
Vann	42,73	33,99	42,72
Hydroksyetylcellulose (Cellosize QP4400)	0,39	0,28	0,26
Ammoniakk (0,88)	0,08	0,06	0,05
Na-salt av polykarboksylsyre (Dispex N40)	0,19	0,14	0,13
Ikke-ionisk surfaktant (Triton CF10)	0,02	0,01	0,01
Koalesceringsløsningsmiddel (Texanol)	0,70	0,51	0,48
Skumdempende middel (Foamaster E75C)	0,05	0,04	0,04
Biocid (Acticide BX)	0,05	0,04	0,04
Fyllstoff (Snowcal 60)	14,96	14,33	14,60
Fyllstoff (Polestar 200P)	14,96	14,33	14,60
Titandioksyd (Tioxide TR92)	12,73	-	12,73
Komposittmateriale (kule/TR92 dispersjon)	-	26,76	-
Polystyrenkuler (49,3 % faststoffer)	-	-	5,35
Vinylacetat/Veova 10 emulsjon (Vinamul 6955)	13,15	9,52	8,98
Partikkelvolumkonsentrasjon	70,0 %	78,2 %	79,4 %
TiO <sub>2</sub> pigmentvolumkonsentrasjon	15,0 %	15,0 %	15,0 %
Extender volumkonsentrasjon	55,0 %	51,5 %	52,7 %
Polymerkulevolumkonsentrasjon	-	11,7 %	11,7 %
Volum% faststoffer	30,0 %	30,0 %	30,0 %

**TESTRESULTATER**

	Ktr. 4A	Test D	Ktr. 4B
Kontrastforhold ved 20 m <sup>2</sup> /l	92,6	94,3	92,8
Refleksjon i forhold til sort ved 20 m <sup>2</sup> /l	82,8	85,2	83,0
Vurdering av misfarging	6	5,5	4,5
Vurdering av skrubbefasthet	5	5	6

**EKSEMPEL 3**

516 g titandioksydpigment som selges under handelsnavnet TIOXIDE TR92 ble dispergert i 508 g vann ved en pH på 4,5, idet pH justeres med en fortennet saltsyre. pH til en dispersjon inneholdende 48 vekt% polystyrenkuler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,24 µm og som selges

under handelsnavnet Dow DPP 711E ble justert til 4,5 og 200 g av denne dispersjonen ble blandet med titandioksyddispersjonen ved at de to dispersjoner samtidig helles inn i et begerglass og idet blandingen omrøres forsiktig. Etter blanding ble produktet omrørt i ytterligere 5 min. ved anvendelse av en sagtann-skovlrører og som drives ved lav hastighet. pH i dispersjonen av komposittprodukt ble deretter justert til 8,5 med fortynt ammoniumhydroksyd som ble tilsatt mens dispersjonen ble omrørt med en spatel og produktet ble til slutt blandet for å sikre homogenitet med et røreverk med lav hastighet. Analyser av produktet (COMPOSITE A) viste at forholdet mellom polystyrenpartikler (kuler) og pigment var 0,65:1, uttrykt i volum.

Et annet komposittpigment (COMPOSITE B) ble fremstilt for sammenligning ved anvendelse av en lignende prosedyre og ved å benytte en dispersjon inneholdende 49 vekt% polystyrenkuler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,06  $\mu\text{m}$ . Produktet hadde et forhold mellom kuler og pigment på 0,69:1, uttrykt i volum.

Komposittpigmentene ble anvendt for å fremstille matte malinger med en høy partikkelvolumkonsentrasjon. Det ble fremstilt kontrollmalinger som hadde det samme prosentvolum faststoffer og det samme titandioksydinnhold og med det formål å ha den samme misfargingsfasthet som malingene inneholdende komposittpigmentene. Malingsblandingerne er gitt i tabell 3.

For hver av malingene ble kontrastforhold (CR) og refleksjon i forhold til sort ( $R_B$ ) målt ved oppstrykning av filmer på en polyester (Melinex) film ved anvendelse av en spiralpåfører og filmene fikk tørke før CR og  $R_B$  verdiene ble bestemt med et Pacific Scientific Colorgard kolorimeter. Misfarging ble bestemt på arbitrær skala fra 1 til 10 (10 er den høyeste grad av misfarging) ved anvendelse av Gilsonite. Resultatene er vist i tabell 4.

Tabell 4

Maling						
	Ktr. 5	Test E		Ktr. 6	Test F	
		Kompositt A	Kompositt B		Kompositt A	Kompositt B
CR ved 20 m <sup>2</sup> /l	92,0	94,1	93,5	87,5	89,7	89,3
R <sub>B</sub> ved 20 m <sup>2</sup> /l	81,8	84,7	84,4	76,9	79,3	78,9
Misfar- ging	4	4	4	4	4	4

Tabell 3

	Vektdeler			
	Ktr. 5	Test E	Ktr. 6	Test F
Vann	41,71	26,00	40,66	24,33
Hydroksyetylcellulose (Cellosize QP4400)	0,38	0,31	0,50	0,44
Ammoniakk (0,88)	0,17	0,14	0,23	0,21
Na-salt av polykarboksyl- syre (Dispex N40)	0,22	0,18	0,30	0,26
Ikke-ionisk surfaktant (Triton CF10)	0,02	0,02	0,02	0,02
Koalesceringsløsnings- middel (Texanol)	0,83	0,68	1,09	0,97
Skumdempende middel (Foamaster E75C)	0,06	0,05	0,08	0,07
Biocid (Acticide BX)	0,06	0,05	0,08	0,07
Fyllstoff (Snowcal 60)	12,87	11,80	10,41	8,99
Fyllstoff (Polestar 200P)	12,87	11,80	10,41	8,99
Titandioksyd (Tioxide TR92)	15,39	-	15,81	-
Komposittdispersjon (kule/titandioksyd)	-	36,36	-	37,50
Vinylacetat/Veova 10 emulsjon (Vinamul 6955)	15,43	12,61	20,40	18,15
Partikkelvolum- konsentrasjon	65,0 %	72,0 %	55,0 %	60,9 %
TiO <sub>2</sub> pigmentvolum- konsentrasjon	18,0 %	18,0 %	18,0 %	18,0 %
Fyllstoff volum- konsentrasjon	47,0 %	42,3 %	37,0 %	31,2 %
Polymerkulevolum- konsentrasjon	-	11,7 %	-	11,7 %
Volum% faststoffer	30,0 %	30,0 %	30,0 %	30,0 %

**EKSEMPEL 4**

Et komposittpigment (COMPOSITE C) ble fremstilt på lignende måte som komposittpigmentene i eksempel 3 men ved bruk av en dispersjon av 301 g titandioksyd (TIOXIDE TR92) i 291 g vann som ble blandet med 250 g av dispersjonen av 0,24  $\mu\text{m}$  polystyrenpartikler (Dow DPP 711E). Analyser viste et forhold mellom kuler og pigment på 1,48:1, uttrykt i volum.

Et ytterligere komposittpigment (COMPOSITE D) ble fremstilt på lignende måte ved bruk av en dispersjon av 241 g titandioksyd (TIOXIDE TR92) i 81 g vann som ble blandet med 400 g av dispersjonen av 0,24  $\mu\text{m}$  polystyrenpartikler (Dow DPP 711E). Analyser viste et forhold mellom kuler og pigment på 2,90:1, uttrykt i volum.

Disse komposittpigmenter ble anvendt for å fremstille matte malinger med de sammensetninger som er vist i tabell 5, idet COMPOSITE C anvendes for å fremstille testmaling G og COMPOSITE D anvendes for å fremstille testmaling H. Som i eksempel 3, ble disse testmalinger fremstilt i den hensikt å matche misfargingsfasthet ved den samme pigmentvolumkonsentrasjon og volumfaststoffinnhold.

Tabell 5

	Vektdeler		
	Ktr. 7	Test G	Test H
Vann	553,0	357,8	283,5
Hydroksyetylcellulose (Cellosize QP4400)	5,0	5,0	5,0
Ammoniakk (0,88)	2,3	2,3	2,3
Na-salt av polykarboksylsyre (Dispex N40)	3,0	3,0	3,0
Ikke-ionisk surfaktant (Triton CF10)	0,2	0,2	0,2
Koalesceringsløsningsmiddel (Texanol)	11,03	11,0	11,0
Skumdempende middel (Foamaster E75C)	0,8	0,8	0,8
Biocid (Acticide BX)	0,8	0,8	0,8
Fyllstoff (Snowcal 60)	170,6	121,0	12,3
Fyllstoff (Polestar 200P)	170,6	121,0	12,3
Titandioksyd (Tioxide TR92)	204,0	-	-
Komposittdispersjon (kule/titandioksyd)	-	697,56	920,0
Vinylacetat/Veova 10 emulsjon (Vinamul 6955)	204,6	204,6	204,6
Partikkelvolumkonsentrasjon	65,0 %	71,7 %	72,8 %
TiO <sub>2</sub> pigmentvolumkonsentrasjon	18,0 %	18,0 %	18,0 %
Fyllstoff volumkonsentrasjon	47,0 %	27,0 %	2,6 %
Polymerkulevolumkonsentrasjon	-	26,7 %	52,2 %
Volum% faststoffer	30,0 %	30,0 %	30,0 %

Malingenes egenskaper ble målt som beskrevet i eksempel 3 og sammenlignet med malingen betegnet 'Test E' inneholdende COMPOSITE B og beskrevet i eksempel 3. Resultatene er gitt i tabell 6.

Tabell 6

	Maling			
	Ktr. 7	Test E (0,06 μm kuler)	Test G	Test H
Kontrastforhold ved 20 m <sup>2</sup> /l	91,9	93,5	93,9	95,4
Refleksjon i forhold til sort ved 20 m <sup>2</sup> /l	81,6	84,4	85,7	89,1
Misfarging	4	4	4	4

**EKSEMPEL 5**

Komposittpigmenter ble fremstilt fra en 49 vekt% dispersjon av polystyrenkuler med en gjennomsnittlig størrelse på 0,45  $\mu\text{m}$  (solgt under handelsnavnet Dow DPP 722E) ved anvendelse av metoden beskrevet i eksempel 3.

COMPOSITE E ble fremstilt fra en dispersjon av 396 g titan-dioksyd (TIOXIDE TR92) i 237 g vann som ble blandet med 150 g av polystyrendispersjonen. Forholdet mellom kule og pigment ble funnet til å være 0,70:1, uttrykt i volum.

COMPOSITE F ble fremstilt fra en dispersjon av 308 g titan-dioksyd (TIOXIDE TR92) i 160 g vann som ble blandet med 250 g av polystyrendispersjonen. Forholdet mellom kule og pigment ble funnet til å være 1,46:1, uttrykt i volum.

COMPOSITE G ble fremstilt fra 0,06  $\mu\text{m}$  kuler på lignende måte som COMPOSITE B i eksempel 3 med det unntak at COMPOSITE G hadde et forhold mellom kule og pigment på 0,73:1, uttrykt i volum.

Disse komposittpigmenter ble anvendt for å fremstille matt-malinger som vist i tabell 7. COMPOSITE E ble anvendt for å fremstille Test I, COMPOSITE F ble anvendt for å fremstille Test J og COMPOSITE G ble anvendt for å fremstille Test K. Som i eksempel 3 ble disse malinger utformet i den hensikt å matche misfargingsfasthet, pigmentvolumkonsentrasjon og volumfaststoffinnhold.

Egenskapene til disse malinger ble målt som beskrevet i eksempel 3 og resultatene er gitt i tabell 8.

Tabell 8

	Maling			
	Ktr.	Test	Test	Test
	8	I	J	K
Kontrastforhold ved 20 m <sup>2</sup> /l	91,9	93,8	93,4	93,7
Refleksjon i forhold til sort ved 20 m <sup>2</sup> /l	81,6	84,6	84,9	84,1
Misfarging	4	6	6	5

Tabell 7

	Vektdeler			
	Ktr. 8	Test I	Test J	Test K
Vann	553,0	548,5	498,2	561,8
Hydroksyetylcellulose (Cellosize QP4400)	5,0	5,0	5,0	5,0
Ammoniakk (0,88)	2,3	2,3	2,3	2,3
Na-salt av polykarboksyl- syre (Dispex N40)	3,0	3,0	3,0	3,0
Ikke-ionisk surfaktant (Triton CF10)	0,2	0,2	0,2	0,2
Koalesceringsløsnings- middel (Texanol)	11,0	11,0	11,0	11,0
Skumdempende middel (Foamaster E75C)	0,8	0,8	0,8	0,8
Biocid (Acticide BX)	0,8	0,8	0,8	0,8
Fyllstoff (Snowcal 60)	170,6	199,3	134,9	196,8
Fyllstoff (Polestar 200P)	170,6	199,3	134,9	196,8
Titandioksyd (Tioxide TR92)	204,0	-	-	-
Komposittdispersjon (kule/titandioksyd)	-	510,8	613,5	499,1
Vinylacetat/Veova 10 emulsjon (Vinamul 6955)	204,6	204,6	204,6	204,6
Partikkelvolum- konsentrasjon	65,0 %	73,0 %	73,0 %	73,0 %
TiO <sub>2</sub> pigmentvolum- konsentrasjon	18,0 %	18,0 %	18,0 %	18,0 %
Fyllstoff volum- konsentrasjon	47,0 %	42,4 %	28,7 %	41,8 %
Polymerkulevolum- konsentrasjon	-	12,6 %	26,3 %	13,2 %
Volum% faststoffer	30,0 %	30,0 %	30,0 %	30,0 %

**PATENTKRAV**

1. Vannholdig malingsblanding omfattende en vandig emulsjon av en filmdannende første organisk polymer og et komposittpigment,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at komposittpigmentet er en strukturert kompositt av uorganiske pigmentdannende partikler og partikler av en andre organisk polymer, idet den nevnte andre organiske polymer er en ikke-filmdannende polymer og idet den vannholdige malingsblanding har en partikkelvolumkonsentrasjon som er større enn 55 %.
2. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den filmdannende første organiske polymer har en minimums-filmdannelsestemperatur som målt i henhold til ASTM D2354 på mindre enn 25°C.
3. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 1 eller 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den strukturerte kompositt er dannet ved interaksjonen av en dispersjon av uorganiske pigmentdannende partikler som har en overflate- ladning med partikler av en organisk polymer som har en motsatt overflateladning til å danne en dispersjon av en strukturert kompositt hvor partikkelkomponentene holdes i forening ved hjelp av de motsatte overflateladninger på partiklene.
4. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at pH i dispersjonen av strukturert kompositt justeres til en verdi i området fra 7 til 9 etter at den strukturerte kompositt er dannet.
5. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at de uorganiske pigmentdannende partikler er partikler av rutil titandioksyd.
6. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av

de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de uorganiske pigmentdannende partikler er partikler av titandioksyd med et belegg av et uorganisk oksyd, et fosfat eller et silikat.

7. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av kravene 1 - 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de uorganiske pigmentdannende partikler er partikler av anatas-titandioksyd med en gjennomsnittlig krystallstørrelse mellom 0,10 og 0,35  $\mu\text{m}$ .

8. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de uorganiske pigmentdannende partikler er partikler av rutil-titandioksyd med en gjennomsnittlig krystallstørrelse mellom 0,20 og 0,30  $\mu\text{m}$ .

9. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den andre organiske polymer har en glasstemperatur som er større enn 30°C.

10. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene av den andre organiske polymer er i vesikkelform eller er hule.

11. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene av den andre organiske polymer har en gjennomsnittlig størrelse i området fra 0,02 til 0,30  $\mu\text{m}$ .

12. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de uorganiske

pigmentdannende partikler er partikler av titandioksyd og at partiklene av den andre organiske polymer har en gjennomsnittlig størrelse fra 0,02 til 0,20  $\mu\text{m}$ .

13. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av kravene 1 - 10, karakterisert ved at partiklene av den andre organiske polymer har en gjennomsnittlig størrelse mellom 0,20 og 0,50  $\mu\text{m}$ .

14. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 8, karakterisert ved at partiklene av den andre organiske polymer er polystyrenpartikler med en gjennomsnittlig størrelse mellom 0,08 og 0,12  $\mu\text{m}$  og at forholdet mellom polystyren og titandioksyd i komposittpigmentet er fra 0,3:1 til 2,6:1, uttrykt i volum.

15. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 8, karakterisert ved at partiklene av den andre organiske polymer er polystyrenpartikler med en gjennomsnittlig størrelse mellom 0,04 og 0,08  $\mu\text{m}$  og at forholdet mellom polystyren og titandioksyd i komposittpigmentet er fra 0,1:1 til 1,3:1, uttrykt i volum.

16. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 8, karakterisert ved at partiklene av den andre organiske polymer er polystyrenpartikler med en gjennomsnittlig størrelse mellom 0,20 og 0,40  $\mu\text{m}$  og at forholdet mellom polystyren og titandioksyd i komposittpigmentet er fra 0,4:1 til 3,0:1, uttrykt i volum.

17. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 1, karakterisert ved at partiklene av den andre organiske polymer har en gjennomsnittlig størrelse fra 0,02 til 0,20  $\mu\text{m}$  og at malingen har en partikkelvolumkonsentrasjon fra 60 % til 90 %.

18. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene av den andre organiske polymer har en gjennomsnittlig størrelse i området fra 0,20 til 0,50  $\mu\text{m}$  og at malingen har en partikkelvolumkonsentrasjon fra 60 % til 80 %.

19. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at malingen inneholder silika, et silikat, et aluminat, et sulfat, et karbonat eller en leire.

20. Vannholdig malingsblanding som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at malingen har en pigmentvolumkonsentrasjon fra 5 % til 30 %, en kulevolumkonsentrasjon fra 5 % til 20 % og en fyllstoffvolumkonsentrasjon fra 15 % til 70 %.

21. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene av den andre organiske polymer har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse i området fra 0,02 til 0,20  $\mu\text{m}$  og at malingen har en pigmentvolumkonsentrasjon i området fra 7 % til 25 %, en kulevolumkonsentrasjon i området fra 10 % til 20 % og en fyllstoffvolumkonsentrasjon i området fra 20 % til 50 %.

22. Vannholdig malingsblanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene av den andre organiske polymer har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse i området fra 0,20 til 0,40  $\mu\text{m}$  og at malingen har en pigmentvolumkonsentrasjon i området fra 5 % til 25 %, en kulevolumkonsentrasjon i området fra 7 % til 15 % og en fyllstoffvolumkonsentrasjon i området fra 30 % til 60 %.