



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 134 705** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 09 B 67/08, C 09 C 3/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 93046715/04, 03.06.1993

(30) Приоритет: 04.06.1992 GB 9211822.3

(46) Дата публикации: 20.08.1999

(56) Ссылки: SU 897814 A, 1982. SU 576963 A, 1977. Груздев Ю.А. и др. Влияние состояния поверхности пигментного диоксида титана на реологические свойства его гидродисперсий. - Лакокрасочные материалы и их применение. 1987, N 6, с.20-21. GB 950294 A, 1963.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул.Б.Спасская, д.25, стр.3,
ООО "Союзпатент"

(71) Заявитель:

Тиоксид Групп Сервисиз Лимитед (GB)

(72) Изобретатель: Лесли Эйнслей Симпсон (GB),
Джон Робб (GB), Джонатан Бэнфорд (GB), Поль
Фредерик Дитц (GB), Джон Тэмперлей (GB)

(73) Патентообладатель:

Тиоксид Групп Сервисиз Лимитед (GB)

(54) **КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПИГМЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Описывается композиционный пигментный материал в виде частиц, включающий водную дисперсию композиционных частиц, на основе сочетания по крайней мере двух химически отличных материалов в виде частиц, причем частицы первого материала несут положительный поверхностный заряд, частицы второго материала несут отрицательный поверхностный заряд, частицы первого материала удерживаются в сочетании с частицами второго материала за счет поверхностных зарядов, отличающийся тем, что в качестве материала первых частиц и материала вторых частиц он включает материалы, выбранные из группы, состоящей

из пигментов диоксида титана, свинцовых пигментов, силикатов, алюминатов, карбонатов, глин и полимерных частиц, получаемых из полимеров, таких как полистирол, полиакрилат, сополимер стирола с акрилатом при соотношении частиц первого материала ко второму по объему, равному 0,05 : 1 - 3 : 1. Описывается также способ получения вышеуказанного материала. Технический результат - создание материала, который обладает превосходными свойствами рассеивать свет и в котором флокуляция частиц уменьшена в сравнении со многими обычными пигментами. 3 с. и 18 з.п. ф-лы, 8 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 134 705** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 09 B 67/08, C 09 C 3/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93046715/04, 03.06.1993

(30) Priority: 04.06.1992 GB 9211822.3

(46) Date of publication: 20.08.1999

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul.B.Spasskaja, d.25, str.3,
OOO "Sojuzpatent"

(71) Applicant:
Tioksid Grup Servisiz Limited (GB)

(72) Inventor: Lesli Ehjnslej Simpson (GB),
Dzhon Robb (GB), Dzhonatan Behnford
(GB), Pol' Frederik Ditts (GB), Dzhon Tehmperlej
(GB)

(73) Proprietor:
Tioksid Grup Servisiz Limited (GB)

(54) **PIGMENT COMPOSITE AND METHOD OF ITS MANUFACTURING**

(57) Abstract:

FIELD: composite materials. SUBSTANCE:
composite contains aqueous dispersion of
composite particles based on at least two
chemically different materials in the form
of particles, particles of the first
material bear positive surface charge and
those of the second one negative surface
charge. First material particles are held
associated with the second material
particles owing to interaction of charges.
Method is distinguished by that materials of

particles are selected from the group
including: titanium dioxide pigments, lead
pigments, silicates, aluminates, carbonates,
clays, and polymer particles prepared from
polymers such as polystyrene, polyacrylate,
styrene/acrylate copolymer, volume ratio of
the first to second material particles
ranging from 0.05:1 to 3:1. EFFECT: material
with excellent light scattering
characteristics prepared in which
flocculation of particles is reduced. 21 cl,
6 tbl, 8 ex

Изобретение относится к пигментному композиту, и в частности к композиту, включающему сочетание частиц из по крайней мере двух различных материалов.

Хорошо известно, что, дисперсия пигмента внутри пигментируемой системы, такой как пленка краски, сильно влияет на оптическую эффективность пигмента. В частности, хлопьеобразование частиц пигмента снижает эффективность, с которой частицы рассеивают свет.

Объектом данного изобретения является композиционный материал, который обладает превосходными свойствами рассеивать света и в котором флокуляция (хлопьеобразование) подобных частиц уменьшена в сравнении со многими обычными пигментами.

В соответствии с изобретением композиционный пигментный материал в виде частиц включает сочетание по крайней мере двух химически различных материалов, где частицы первого материала несут положительный поверхностный заряд, а частицы второго материала несут отрицательный поверхностный заряд, и частицы первого материала удерживаются в сочетании с частицами второго материала в результате указанных поверхностных зарядов.

Влияние поверхностных зарядов на частицы композита заключается в том, чтобы получить отталкивание между одинаковыми частицами и притяжение между неодинаковыми частицами и тем самым обеспечить структуру, в которой флокуляция одинаковых частиц минимизирована, но присутствуют флокуляты, содержащие неодинаковые частицы. Подобная структура приводит к относительно хорошей дисперсии и улучшениям в эффективности в рассеянии света.

Также в соответствии с изобретением способ получения композиционного пигментного материала в виде частиц включает образование водной дисперсии первого материала в виде частиц и водной дисперсии второго, химически отличного, материала в виде частиц, причем значения pH таким образом полученных дисперсий таковы, что частицы обоих материалов в виде частиц несут поверхностный заряд, причем поверхностный заряд на первом материале в виде частиц противоположен по знаку поверхностному заряду на втором материале в виде частиц, и смешивание указанных дисперсий в таких условиях, что смешивание не приводит к изменению знака поверхностного заряда на одном из материалов.

В предпочтительном варианте осуществления способа изобретения водную дисперсию первого материала в виде частиц образуют при таком pH, что частицы первого материала в виде частиц несут положительный поверхностный заряд, водную дисперсию второго, химически отличного, материала в виде частиц образуют при pH, по существу сходном со значением pH дисперсия первого материала в виде частиц, где частицы второго материала в виде частиц несут отрицательный поверхностный заряд, и таким образом полученные дисперсии смешивают вместе.

Продукт изобретения представляет собой композиционный материал, содержащий

частицы по крайней мере двух химически отличных материалов. В общем можно использовать в композите любой материал в виде частиц, хотя, поскольку получаемый композит является пигментным, обычно по крайней мере один из материалов будет материалом, который обычно считают пигментом. В частности, предпочтительными являются неорганические пигменты, и, например, такие пигменты включают титандиоксидные пигменты, цинкоксидные пигменты, оксиды сурьмы, бариевые пигменты, кальцевые пигменты, циркониевые пигменты, хромовые пигменты, железные пигменты, магниевые пигменты, свинцовые пигменты, сульфид цинка и литопон.

Другие материалы, которые можно использовать в качестве одного из материалов в виде частиц, включают разбавители и наполнители, такие как диоксид кремния, силикаты, алюминаты, сульфаты, карбонаты или глины. В качестве одного компонента композита можно также использовать непигментные формы соединений, упомянутых выше в качестве пигментов.

Органические материалы в виде частиц также являются используемыми в продукте изобретения, и, в частности, полимерные частицы, обычно указываемые как микросферы, являются превосходными компонентами для композита. Для образования микросфер пригоден довольно широкий диапазон полимеров, а ряд различных типов микросфер является доступным коммерчески. Например, доступны микросферы, составленные из полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена, полиакрилата и ряда сополимеров, и их можно использовать в продукте данного изобретения.

Когда применяются микросферы, они могут включать твердые микросферы, или микросферы могут содержать пустоты или везикулы. Можно использовать везикулированные микросферы, чтобы внести вклад в пигментную эффективность композита согласно изобретению.

Наиболее предпочтительными вариантами изобретения являются композиты, включающие ассоциацию частиц диоксида титана с частицами неорганического наполнителя или разбавителя или с полимерными микросферами. Диоксид титана предпочтительно является диоксидом титана типа рутила.

Предпочтительный размер материалов в виде частиц зависит до некоторой степени от природы частиц. Если один из материалов включают в композит с целью обеспечения основного пигментного эффекта, то средний размер первичных частиц предпочтительно будет размером, который обеспечивает оптимальные пигментные свойства для применяемого материала. Например, когда в качестве одного из материалов используют титандиоксидный пигмент, то его средний размер кристаллов предпочтительно составляет между примерно 0.05 и 0.5 микрон. Для диоксида титана типа рутила средний размер кристаллов наиболее предпочтительно составляет между 0.2 и 0.3 микрон, и для диоксида титана типа анатаза средний размер кристаллов наиболее предпочтительно составляет между 0.1 и 0.35

микрон.

Часто один из компонентов композита используют для того, чтобы распространить или нести частицы, включенные в композит за их пигментный эффект. Такие частицы ниже названы "непигментными частицами", хотя эти частицы могут давать некоторый пигментный эффект в композит.

Размер любых непигментных частиц, используемых в качестве одного из компонентов композита, может меняться в довольно широких пределах. Обычно для этих частиц существует размер, при котором композитом проявляются оптимальные пигментные свойства, и этот размер будет зависеть от природы пигментных частиц. Например, если пигментные частицы являются диоксидом титана типа рутила со средним размером кристаллов между 0.2 и 0.3 микрон, то средний размер непигментных частиц предпочтительно составляет между 0.02 и 0.3 микрон.

Однако, когда размер непигментных частиц не является близким к размеру для достижения оптимальных пигментных свойств, тем не менее композиты согласно изобретению проявляют улучшенные пигментные свойства по сравнению со сходными пигментными композициями, полученными смешиванием без формирования структуры композитов данного изобретения. Например, композит, полученный в соответствии со способом изобретения из пигментного диоксида титана и такого наполнителя, как глина, позволяет получить краску, в которой контрастное отношение выше, чем контрастное отношение похожей краски, приготовленной из смеси диоксида титана и глины.

Следовательно, согласно изобретению полезные композиты можно получить из диоксида титана типа рутила, имеющего средний размер кристаллов между 0.2 и 0.3 микрон, и второго материала в виде частиц, имеющего средний размер частиц до примерно 40 микрон.

Соотношение используемых материалов в виде частиц зависит от относительного размера частиц. Например, когда пигментными частицами является диоксид титана, имеющий средний размер кристаллов между 0.2 и 0.3 микрон, а непигментные частицы имеют средний размер частиц 0.02 - 0.3 микрон, соотношение диоксида титана к непигментным частицам предпочтительно составляет от 0,3:1 до 3:1 по объему. Если, однако, непигментные частицы имеют средний размер между 0.5 и 10 микрон, то соотношение диоксида титана к непигментным частицам предпочтительно составляет от 0.05:1 по 1.5:1 по объему.

В способе изобретения материалы в виде частиц, которые станут ассоциированными в композитном продукте изобретения, разделяют диспергируют в воде. Эти дисперсии можно приготовить с помощью любых подходящих средств. Наиболее предпочтительно материал в виде частиц перемешивают с водой в отсутствие диспергатора, но часто бывает удобно использовать коммерчески доступную дисперсию, а подобные дисперсии часто содержат диспергаторы. Присутствие этих диспергаторов обычно не препятствует использованию таких дисперсий в способе

изобретения.

Предпочтительно дисперсию материала в виде частиц подвергают стадии измельчения, для того чтобы разбить любые имеющиеся агрегаты и оптимизировать степень дисперсии частиц. Измельчение можно проводить, например, с помощью мельницы с высокоскоростным импеллером, шаровой мельницы, песочной мельницы или с использованием ультразвука.

Значение pH дисперсии одного из материалов в виде частиц выбирают таким образом, чтобы поверхность частиц несла положительный заряд. Действительное выбранное значение pH будет зависеть от природы материала в виде частиц и от природы поверхности частиц. Например, частица титана, имеющая покрытие из оксида алюминия, будет нести по существу положительный заряд, когда диспергирована при pH ниже примерно 6, в то время как поверхностный заряд на частице диоксида титана, покрытой диоксидом кремния, будет по существу положительным при pH ниже примерно 2.

В способе данного изобретения одна из вышеописанных дисперсий содержит частицы, имеющие положительный поверхностный заряд, и ее смешивают с другой дисперсией, которая содержит частицы, несущие отрицательный поверхностный заряд. Эту другую дисперсию можно приготовить при любом pH, но предпочтительно, для того чтобы упростить стадию смешивания данного способа, pH другой дисперсии является по существу сходным с pH дисперсии, в которой частицы несут положительный поверхностный заряд.

Когда значения pH двух дисперсий являются по существу похожими, продукт данного изобретения легко получить смешиванием этих двух дисперсий при перемешивании смеси с помощью любых пригодных средств. Соответствующее требование смешивания двух дисперсий осуществляется, например, посредством перемешивания, рециркуляционного смешивания или воздействия на смесь ультразвуковых колебаний. Обычно одну из дисперсий медленно добавляют к другой дисперсии, или две дисперсии одновременно вводят в зону взбалтываемого смешивания.

Может оказаться необходимым, например, когда дисперсия имеет плохую устойчивость при значении pH, выбранном для смешивания, приготовить две дисперсии при существенно различных значениях pH. Когда необходимо применять дисперсии, имеющие существенно различные значения pH, важно смешивать дисперсии при таких условиях, чтобы знак поверхностного заряда на каком-либо из материалов в виде частиц не изменился вследствие любых изменений pH, которые могут произойти при смешивании. Например, может оказаться необходимым добавить кислоту или основание, чтобы подогнать pH в течение стадии смешивания.

Например, подходящее значение pH для получения композита из диоксида титана, покрытого оксидом алюминия, составляет примерно 4-5. Однако коммерчески доступные полимерные микросферы часто поставляются в виде дисперсии при pH примерно 7-9. Тем не менее можно образовать продукт в соответствии с данным изобретением из

диоксида титана и полимерных микросфер путем добавления коммерческой дисперсии микросфер к дисперсии диоксида титана при pH 4-5, в то время как pH полученной смеси поддерживают в диапазоне 4-5 с помощью одновременного добавления кислоты.

Способ данного изобретения дает композиционный пигментный материал в форме водной дисперсии, и это является удобной формой для использования, например, в водных красках или бумажных покрытиях. Однако можно также выделить продукт из дисперсии посредством, например, фильтрации и высушить для образования твердого продукта.

Продукт изобретения можно использовать в качестве пигмента, например, в красках, чернилах, бумаге и пластике, и он проявляет улучшенные пигментные свойства в сравнении с пигментной системой, образованной простым смешиванием эквивалентных количеств компонентов композиционного материала.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

pH 1300 г деминерализованной воды доводят до 10, используя раствор гидроксида натрия. При перемешивании добавляют 700 г карбоната кальция (Snowcal 60) при поддержании pH, равной 10. Перемешивание продолжают после того, как завершено добавление карбоната кальция.

pH 189,4 г деминерализованной воды доводят до pH 3, используя разбавленную серную кислоту. К воде при непрерывном перемешивании добавляют 102 г пигмента диоксида титана (Tioxide grade TR92) при поддержании pH, равной 3. Перемешивание продолжали после того, как добавили все количество пигмента.

pH суспензии карбоната кальция доводят до pH 6, используя разбавленную серную кислоту, а pH суспензии пигмента диоксида титана доводят до 6, используя раствор гидроксида натрия. Суспензию пигмента добавляют к суспензии карбоната кальция при интенсивном перемешивании. Как только добавили весь пигмент, перемешивание продолжают в течение дополнительных 10 минут.

Полученную суспензию отфильтровывают и промывают горячей водой. После повторного фильтрования и сушки в течение ночи при 100°C высушенный композиционный материал дробят через 2 мм сито и пропускают через воздушную струйную мельницу.

Полученный продукт затем испытывают в следующем составе краски (табл. 1).

Пример 2.

Диспергируют 361 г титандиоксидного пигмента (Tioxide TR92), используя высокоскоростной импеллер, в 353 г воды при pH 4,6 и pH поддерживают на этом уровне, используя разбавленную серную кислоту. Эту дисперсию пигмента медленно добавляют свыше 30 минут при слабом помешивании, к 200 г Литрон 2101 (52% водная дисперсия частиц полистирола), также доведенный до pH 4.6. В течение добавления pH смеси поддерживают при 4,6 добавлением серной кислоты, когда добавили всю суспензию пигмента, смесь перемешивают в течение дополнительных 10 минут и затем pH

поднимают до 8.5, используя разбавленный гидроксид аммония.

Анализ показал соотношение частиц полистирола к пигменту 1.14:1 по объему.

Этот продукт затем испытывали как суспензию в следующей краске (табл.2).

Пример 3.

181 г титандиоксидного пигмента (Tioxide TR92) диспергируют посредством шарового измельчения в течение 18 часов в 177 г воды при pH 4.6. К этой дисперсии пигмента добавляют 200 г Литрона 2101 (52% водная дисперсия частиц полистирола), также доведенного до pH 4.6. Затем смесь измельчают с помощью шаровой мельницы в течение дополнительных 16 часов, в течение которых pH поддерживают при 4.6 добавлением серной кислоты. После измельчения pH поднимают до 8.5, используя разбавленный гидроксид аммония. Анализ показал, что соотношение частиц полистирола к пигменту составляет 2.27:1 по объему.

Этот продукт затем испытывают в виде суспензии в следующей краске (табл. 3).

Пример 4.

1 литр воды доводят до pH 3, используя 2% водную соляную кислоту. Постепенно добавляют 800 г разбавителя типа кальцинированной глины (Polestar 200P), а pH поддерживают ниже 4. Было установлено, что полученная суспензия содержит 4.4% твердых веществ по массе, а конечное pH было равно 4.0. Суспензию измельчают, используя высокоскоростной импеллер Силверсона, в течение 30 минут. 1000 г 48% дисперсии гранул полистирола (Литрон 2101) отдельно уменьшают в pH до 4.0.

Суспензию наполнителя и дисперсию гранул полимера смешивают в ультразвуковой проточной ячейке при относительных скоростях 20 частей дисперсии Литрона к 30 частям суспензии Polestar (по объему). Проточную ячейку подвергают воздействию ультразвука при частоте 20 кГц при выходной мощности 300 Вт. После 15 минут резервуар с суспензией Polestar был истощен, и поток Литрона остановили, pH продукта поднимают до 8.5, используя разбавленный аммиак. Для обеспечения однородности суспензию измельчают в статорно-роторной мельнице Силверсона в течение 5 минут. Суспензию подвергают анализу и было обнаружено, что она содержит (по массе) : 57.4% воды, 29,8% Polestar и 12,8 гранул Литрона.

Продукт исследуют методом просвечивающей электронной микроскопии, которая показала, что гранулы полистирола были распределены в виде слоя вокруг частиц глины, и не было замечено флюкулятов гранул полистирола.

Пример 5.

Готовят суспензию титандиоксидного пигмента (Tioxide TR92) при концентрации 50% твердых веществ по массе при pH 4.5 путем измельчения пигмента в воде pH 4.5.

Были приготовлены суспензии композиционного пигмента при трех различных объемных соотношениях полимерных гранул к диоксиду титана (1.07:1, 1:54:1 и 2.11: 1) путем смешивания порций данной суспензии с дисперсией полых полимерных гранул, продаваемых как Ropaque OP62 (Rohm and Haas) в

ультразвуковой проточной ячейке. Суспензию гранул поставляли при 38% твердого вещества по массе и добавляли 5% Fenopon EP110 (поверхностно-активное вещество) и pH доводили до 4.5 до смешивания с суспензией диоксида титана. Перемешивание в ультразвуковой проточной ячейке достигали посредством использования ультразвука при частоте 20 кГц и выходной мощности 300 Вт.

Три суспензии композиционных пигментов вводили в краски так, чтобы каждая краска имела полную объемную концентрацию частиц (о.к.ч.) 40%. Полная о. к. ч. представляет полное процентное отношение объема, в сухой пленке под краску, занимаемого композиционным пигментом. Краски, полученные из этих трех суспензий пигмента, описанных выше, следовательно, имели объемные концентрации гранул (о. к. г.) 20.7%, 24.3% и 27.2% соответственно и объемные концентрации TiO_2 , 19.3%, 15.7% и 12.8% соответственно.

Краски готовили смешиванием вместе всех ингредиентов, отличных от пленкообразующей эмульсии (Vinamul 6955), и суспензии композиционного пигмента. Пленкообразующую эмульсию добавляли к этим смешанным ингредиентам после суспензии композиционного пигмента и вводили перемешиванием. Три стандартные краски, имеющие входные составы с тремя красками, содержащими композиционные пигменты, получали обычными способами производства красок. Краски имели следующие составы. Использовали гранулы Ropaque OP62 и виде 38% дисперсии, а композиционный пигмент использовали в виде суспензии, полученной, как описано выше. Составы, однако, выражены в расчете на сухую массу, а вода, добавленная с гранулами и композиционным пигментом, включена в количество воды, указанное ниже(табл.4,5).

Пример 6.

Гранулы сополимера стирола и акрилата получала из смеси мономеров, содержащей 50% стирола, 1% метакриловой кислоты и 49% метилметакрилата посредством обычной техники эмульсионной полимеризации. Гранулы полистирола имели средний диаметр 0.06 микрон.

800 г титандиоксидного пигмента (TIOXIDE TR92. Тиоксид Груп Лимитед) добавляли к 800 мл воды и pH подгоняли до 4.5. Полученную суспензию гомогенизировали в статорно-роторной мельнице Силверсона в течение 45 минут. pH водной суспензии гранул сополимера стирола и акрилата также подгоняли до 4.5.

Суспензию диоксида титана и суспензию сополимера стирола и акрилата смешивали вместе посредством пропускания через ультразвуковую проточную ячейку при отношении потоков пигмента к гранулам 1:1. В течение процесса смешивания содержимое проточной ячейки подвергали воздействию ультразвука при частоте 200 кГц и выходной мощности 300 Вт. Полученный продукт собирали и подгоняли до pH 8 (разбавленным аммиаком) до измельчения по Силверсону в течение 20 минут. Продукт подвергали анализу и было обнаружено, что он содержит воду: гранулы:пигмент в мас. пропорциях 53.2:10.3:36.5.

Вышеуказанный продукт использовали

для составления краски, имеющей объемную концентрацию частиц 40%. Краску получали смешиванием вместе всех ингредиентов, отличных от пленкообразующей эмульсии (Vinamul 6955), и суспензии композиционного пигмента и потом добавлением, во-первых, пленкообразующей эмульсии и, во-вторых, суспензии композиционного пигмента и смешиванием посредством перемешивания. Готовили две стандартные краски для демонстрации преимущества

композиционного пигмента в этом случае. Обе содержали те же самые объемные концентрации гранул и диоксида титана, как и испытываемая краска, но ни одна не содержала композиционный пигмент. В первой (I) используемые гранулы были из той же самой порции гранул сополимера стирола с акрилатом, что и использовались для получения композиционного пигмента, а во второй (II) используемые гранулы представляли собой имеющиеся в продаже гранулы полистирола (Литрон 2101).

Краски имели следующие составы, в которых количества гранул Литрона 2101, гранул сополимера стирола с акрилатом и композиционного пигмента выражены в расчете на сухую массу, как в примере 5(табл.6).

Пример 7.

Получали 53 мас. % водную дисперсию титандиоксидного пигмента (TIOXIDE TR92. Тиоксид Груп Лимитед). Суспензию подгоняли до pH 4.5 и измельчали в мельнице с большими сдвигающими усилиями для достижения совершенной дисперсии. К суспензии пигмента добавляли эмульсию экспериментальной чистоты винилацетата/Veova полимера с естественным pH 4.0 и средним размером частиц 0.075 микрон. Добавления осуществляли путем пропускания двух жидкостей одновременно в ячейку при относительных скоростях потоков 10.5 частей полимерной эмульсии на 1 часть суспензии пигмента по объему. Для того чтобы разбить коагуляты, полученную суспензию диспергировали в смесителе с большими сдвигающими усилиями в течение пяти минут. pH подгоняли до 8.

Было обнаружено, что состав суспензии (в расчете на массу) был следующий: 33.5: 15.0: 51.5. TiO_2 : Гранулы: Вода. Соотношение (в расчете на объем) гранул к пигменту составляло 1.69:1. Суспензию вводили в состав наружной матовой поверхности высокого качества для оценки, используя тот же самый метод, что и в примере 5. В этом составе объемная концентрация TiO_2 составляла 14.88%, в то время как объемная концентрация винилацетата /Veova гранул была 25.11%. Краска имела объемное содержание твердых веществ 30.01%. Была приготовлена краска сходного состава, но сделанная способом, сходным с обычным производством красок, которая служила в качестве стандарта.

Полученные краски имели следующие композиции в которых массы винилацетата /Veova гранул и композиционного пигмента выражены в расчете на сухую массу, как в примере 5(табл.7).

Пример 8.

Значение pH 200 г порции дисперсии гранул полистирола (Литрон 2101) при 48%

твердых веществ понижали от 9 до 7. Отдельно диспергировали 187.5 г карбоната свинца (белый свинцовый пигмент, ALMEX от Associated Lead при концентрации 576 грамм на литр в воде путем измельчения в мельнице Силверсона в течение 20 минут. pH этой суспензии погоняли до значения 6.5 и затем ее медленно добавляли в химический стакан при помешивании к дисперсии гранул Литрона. pH полученной суспензии композиционного пигмента поднимали до значения 8.5 разбавленным аммиаком. Состав этой суспензии композиционного пигмента был следующий: 174.1 г карбоната свинца, 96 г (в расчете на сухую массу) гранул Литрона и 378 г воды.

Для сравнения приготовили стандартную суспензию, имеющую сходный состав, путем смешивания суспензии карбоната свинца при pH с 48% суспензией гранул Литрона 2101 при pH 8.

Были приготовлены краски из двух суспензий, используя составы, указанные ниже, в которых массы карбоната свинца, гранул Литрона и композиционного пигмента даны в расчете на сухую массу, как в примере 5(табл.8).

Испытываемая краска хорошо диспергировалась с несколькими частицами около 5 микрон и давала гладкую пленку при вытягивании. Вид стандартной краски при вытягивании, однако, портился из-за появления множества агломератов /агрегатов около 0,5 миллиметров.

Формула изобретения:

1. Композиционный пигментный материал в виде частиц, включающий водную дисперсию композиционных частиц на основе сочетания по крайней мере двух химически отличных материалов в виде частиц, причем частицы первого материала несут положительный поверхностный заряд, частицы второго материала несут отрицательный поверхностный заряд и частицы первого материала удерживаются в сочетании с частицами второго материала за счет поверхностных зарядов, отличающийся тем, что в качестве материала первых частиц и материала вторых частиц он включает материалы, выбранные из группы, состоящей из пигментов диоксида титана, свинцовых пигментов, силикатов, алюминатов, карбонатов, глини и полимерных частиц, получаемых из полимеров, таких как полистирол, полиакрилат, сополимер стирола с акрилатом, при соотношении частиц первого материала ко второму по объему, равному 0,05 : 1 - 3 : 1.

2. Композиционный пигментный материал по п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один из указанных первый и второй материал в виде частиц включает полимерные микрошарики, содержащие пустоты или поры.

3. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.1, отличающийся тем, что включает сочетание частиц диоксида титана с частицами неорганического материала, выбираемого из группы, включающей наполнители.

4. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.1, отличающийся тем, что содержит сочетание частиц диоксида титана с полимерными микрошариками.

5. Композиционный пигментный материал

в виде частиц по п.1, отличающийся тем, что включает сочетание частиц диоксида титана с частицами химически отличного материала, в котором диоксид титана представляет собой рутильный диоксид титана.

6. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.1, отличающийся тем, что включает сочетание диоксидтитанового пигмента с химически отличным материалом, в которых средний размер кристаллов диоксидтитанового пигмента составляет между 0,05 и 0,5 мкм.

7. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.6, отличающийся тем, что включает диоксидтитановый пигмент рутильного типа и средний размер кристаллов имеет величину между 0,2 и 0,3 мкм.

8. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.6, отличающийся тем, что включает диоксидтитановый пигмент анатазной модификации и средний размер кристаллов имеет величину от 0,1 до 0,35 мкм.

9. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.7, отличающийся тем, что включает сочетание диоксида титана рутильного типа и химически отличного материала, причем последний имеет средний размер частиц до 40 мкм.

10. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.9, отличающийся тем, что химически отличный материал имеет средний размер частиц между 0,02 и 0,3 мкм.

11. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.10, отличающийся тем, что включает диоксид титана и химически отличное вещество в относительных количествах от 0,3 до 3 частей диоксида титана к 1 части химически отличного материала по объему.

12. Композиционный пигментный материал в виде частиц по п.9, отличающийся тем, что включает диоксид титана и химически отличный материал в относительных количествах по объему от 0,05 до 1,5 части диоксида титана на 1 часть химически отличного материала и средний размер частиц химически отличного материала составляет между 0,5 и 10 мкм.

13. Способ получения композиционного пигментного материала в виде частиц, включающий приготовление водной дисперсии первого материала в виде частиц и водной дисперсии второго, химически отличного материала в виде частиц, причем pH приготовленных дисперсий одинаков и является таковым, что оба материала в виде частиц несут поверхностный заряд, причем поверхностный заряд на первом материале в виде частиц противоположен по знаку поверхностному заряду второго материала в виде частиц, отличающийся тем, что в качестве материала первых частиц и материала вторых частиц используют материалы, выбранные из группы, состоящей из пигментов диоксида титана, свинцовых пигментов, силикатов, алюминатов, карбонатов, глини и полимерных частиц, получаемых из полимеров, таких как полистирол, полиакрилат, сополимеры стирола с акрилатом, при соотношении частиц первого материала ко второму по объему, равному 0,05 : 1 - 3 : 1.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что по крайней мере одну из водных дисперсий

первого и второго материалов в виде частиц получают в отсутствие диспергатора.

15. Способ по п.13, отличающийся тем, что по крайней мере одну из дисперсий первого и второго материалов в виде частиц подвергают стадии помола.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что стадию измельчения осуществляют с использованием средств, включающих шаровые мельницы, песочные мельницы, ультразвуковые мельницы.

17. Способ по п.13, отличающийся тем, что в качестве первого материала в виде частиц применяют диоксид титана, частицы которого покрыты окисью алюминия и водную дисперсию указанного диоксида титана получают при pH ниже 6.

18. Способ по п.13, отличающийся тем, что

в качестве первого материала используют диоксид титана, частицы которого покрыты диоксидом кремния, и водную дисперсию указанного диоксида титана готовят при pH ниже 2.

5 19. Способ по п.13, отличающийся тем, что две дисперсии смешивают способами, такими, как перемешивание, рециркуляционное перемешивание и ультразвуком.

10 20. Способ по п.13, отличающийся тем, что смешение двух дисперсий осуществляют путем введения двух дисперсий одновременно в зону смешения.

15 21. Способ по п.13, отличающийся тем, что после смешения дисперсии первого материала и дисперсии второго материала pH получаемой дисперсии доводят до 8,5.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

	Мас.ч.	
	Стандартная краска	Испытуемая. краска
Вода	38,80	38,80
Гидроксид целлюлозы (Cellobond QR440OH)	0,50	0,50
Аммиак	0,10	0,10
Полифосфат натрия (Caldon)	0,40	0,40
Натриевая соль поликарбоневой кислоты (Orotal 731)	0,40	0,40
Неионогенное поверхностно-активное вещество (Triton CF10)	0,10	0,10
Ацетат бутилкарбита	2,00	2,00
Анти вспенивающий агент (Nopco NS1) не содержащий силикон	0,10	0,10
Биоцид (Acticide BX)	0,10	0,10
Кальцинированный каолин (Polestar 200P)	13,20	13,20
Натуральный карбонат кальция (Snowcal 60)	13,20	-
Диоксид титана (TR92)	15,00	13,55
Композиционный материал (TR92/Snowcal 60)	-	14,65
Винилацетат/Аеова 10 эмульсия (Emultex VV536)	18,10	18,10
Объемная концентрация частиц	64,3%	-
Объемная концентрация диоксида титана	17,2%	-
Объемная концентрация наполнителя	47,1%	-
Результат испытания	Стандарт.	Испытыв.
Контрастное отношение при укрывистости краски 20 м ² /л	88,90	90,09

Таблица 2

	Мас.ч.	
	Стандартная краска	Испытуемая. краска
Вода	35,74	17,85
Гидроксид целлюлозы (Cellobond QR440OH)	0,75	0,75
Аммиак (0,88)	0,34	0,34
Натриевая соль поликарбоневой кислоты (Disrex N40)	0,44	0,44
Неионогенное поверхностно-активное вещество (Triton CF10)	0,04	0,04
Коалесцирующий растворитель (Texanol)	1,62	1,62
Противовспениватель (Foamaster E75C)	0,12	0,12
Биоцид (Nuosert 95)	0,12	0,12
Диоксид титана (Tioxide TR 92)	19,60	2,45
Литрон 2101	10,87	-
Композиционный материал (Литрон/TR 92)	-	48,12
Винилацетат/Аеова эмульсия (Vinamul 6955)	30,34	30,34
Объемная концентрация частиц	40%	-
Объемная концентрация пигмента	20%	-
Объемная концентрация гранул полимера	20%	-
Результаты испытания	Стандарт.	Испытыв.
Контрастное отношение при укрывистости краски 20 м ² /л	68,55	90,28
У _в при укрывистости краски 20 м ² /л	81,24	82,77

Таблица 3

	Мас.ч.	
	Стандартная краска	Испытуемая. краска
Вода	35,68	30,82
Гидроксид целлюлозы (Cellobond QR440OH)	0,95	0,65
Аммиак (0,88)	0,42	0,42
Натриевая соль поликарбоневой кислоты (Disrex N40)	0,53	0,53
Неионогенное поверхностно-активное вещество (Triton CF10)	0,04	0,04
Коалесцирующий растворитель (Texanol)	1,98	1,98
Противовспениватель (Foamaster E75C)	0,14	0,14
Биоцид (Nuosert 95)	0,14	0,14
Диоксид титана (Tioxide TR 92)	17,81	13,53
Литрон 2101	5,51	-
Композиционный материал (Литрон/TR 92)	-	14,74
Винилацетат/Аеова эмульсия (Vinamul 6955)	36,88	36,99
Объемная концентрация частиц	28%	-
Объемная концентрация пигмента	18%	-
Объемная концентрация гранул полимера	10%	-
Результаты испытания	Стандарт.	Испытыв.
Контрастное отношение при укрывистости краски 20 м ² /л	89,61	90,27
У _в при укрывистости краски 20 м ² /л	80,08	81,38

Объемные отношения полимерные гранулы : диоксид титана	Мас.ч.			
	1,07 : 1	1,54 : 1	2,11 : 1	
	Стандартная испытывае- мая масса	Стандартная испытывае- мая масса	Стандартная испытывае- мая масса	Стандартная испытывае- мая масса
Вода	214,40	202,50	193,30	163,25
Гидроксизтил целлюлоза (Cellobond QP440OH)	3,00	3,00	3,00	3,00
Аммиак (0,88)	2,32	2,32	2,32	2,32
Натриевая соль поликарбонс кой кислоты (Disprex N40)	2,86	2,86	2,86	2,86
Неионогенное поверхностно-активное вещество (Triton CF10)	0,24	0,24	0,24	0,24
Концентрирующий растворитель (Texanol)	10,66	10,66	10,66	10,66
Противослеиватель (Foamaster E75C)	0,80	0,80	0,80	0,80
Блоцид (Nuocent 85)	0,80	0,80	0,80	0,80
Диоксид титана (TiO ₂ TR 92)	131,35	106,69	87,25	-
Гранулы Roparac CP62 (сухая масса)	97,50	79,35	88,75	-
Композиционный материал Roparac/TiO ₂ - сухая масса)	-	-	-	-
Упакули 6955 (65% эмульсия)	204,56	204,56	186,04	175,95
Полная объемная концентрация частиц	40%	40%	40%	40%
Объемная концентрация гранул	20,7%	24,3%	27,2%	27,2%
Объемная концентрация TiO ₂	19,3%	15,7%	12,8%	12,8%

Таблица 5

Краска	Результаты испытаний		
	Контрастное отношение 20 м ² /л	У _г ⁶⁰ 20 м ² /л	80° Аппрет
1,07 : 1 Стандартн.	92,0	84,9	26%
1,07 : 1 Испытыв.	92,4	85,4	23%
1,54 : 1 Стандартн.	91,3	83,8	27%
1,54 : 1 Испытыв.	92,0	84,9	22%
2,11 : 1 Стандартн.	90,1	82,5	28%
2,11 : 1 Испытыв.	91,1	83,9	23%

Таблица 6

	Мас.ч.		
	Испытыв. краска	Стандартная краска	
		(I)	(II)
Вода	212,00	212,00	226,40
Гидроксизтил целлюлоза (Cellobond QP440OH)	3,00	3,00	3,00
Аммиак (0,88)	2,32	2,32	2,32
Натриевая соль поликарбонс кой кислоты (Disprex N40)	2,86	2,86	2,86
Неионогенное поверхностно-активное вещество (Triton CF10)	0,24	0,24	0,24
Концентрирующий растворитель (Texanol)	10,66	10,66	10,66
Противослеиватель (Foamaster E75C)	0,80	0,80	0,80
Блоцид (Nuocent 85)	0,80	0,80	0,80
Диоксид титана (TiO ₂ TR 92)	-	127,90	127,90
Гранулы сополимера стирола с акрилатом (сухая масса)	-	92,50	-
Гранулы Литрон 2101 (сухая масса)	-	-	74,55
Композиционный пигмент (Сополимер стирола с акрилатом/TiO ₂) (сухая масса)	220,41	-	-
Vinamul 6955 (55%)	204,56	204,56	204,56
Объемная концентрация частиц		40%	
Объемная концентрация пигмента		19,4%	
Объемная концентрация гранул полимера		20,6%	
Результаты испытания	Стандарт. (I)	Стандарт. (II)	Испытыв.
Контрастное отношение при 20 м ² /л	89,5	88,3	90,6
У _г при 20 м ² /л	81,2	80,9	82,4
Аппрет (60°)	39%	51%	47%

Таблица 7

	Мас.ч	
	Стандартная краска	Испытуемая краска
Вода	223,20	223,18
Гидроксиэтил целлюлоза (Cellobond QP440OH)	3,00	3,00
Аммиак (0,88)	2,32	2,32
Натриевая соль поликарбоневой кислоты (Dispers N40)	2,96	2,96
Наногенное поверхностно-активное вещество (Triton CF10)	0,24	0,24
Коалесцирующий растворитель (Texanol)	10,86	10,86
Противоспекиватель (Foamaster E75C)	0,80	0,80
Биоцид (Nuocert 95)	0,80	0,80
Диоксид титана (Tioxide TR 92)	101,00	-
Винилацетат/Verona эмульсия (сухая масса)	102,81	-
Композиционный пигмент (эмульсия полимера/ТЮ - сухая масса)	-	203,81
Vinapul 6955 (55%)	204,56	204,56
Результаты испытания	Стандарт	Испытуемая
Аппрет (60°)	61%	66%
Укрывистость (см. замечание)	6,87 м ² /л	7,49 м ² /л
Показатель рассеяния	3,907	4,181

Замечание: Укрывистость представляет собой площадь, которую можно покрыть 1 литром краски при обеспечении указанного уровня облитерации (в этом испытании, контрастное отношение 98).

Таблица 8

	Мас.ч	
	Стандартная краска	Испытуемая краска
Вода	235,85	235,85
Гидроксиэтил целлюлоза (Cellobond QP440OH)	1,75	1,75
Аммиак (0,88)	2,32	2,32
Натриевая соль поликарбоневой кислоты (Dispers N40)	2,96	2,96
Наногенное поверхностно-активное вещество (Triton CF10)	0,24	0,24
Коалесцирующий растворитель (Texanol)	10,86	10,86
Противоспекиватель (Foamaster E75C)	0,80	0,80
Биоцид (Nuocert 95)	0,80	0,80
Карбонат свинца (сухая масса)	100,80	-
Гранулы Литрона 2101 (сухая масса)	115,70	-
Композиционный пигмент - сухая масса)	-	216,50
Vinapul 6955 (55%)	204,56	204,56