

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C04B 14/02
C04B 14/30
C04B 14/36



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98808129.6

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1199902C

[22] 申请日 1998.8.7 [21] 申请号 98808129.6
[30] 优先权
[32] 1997. 8. 11 [33] US [31] 08/909,156
[86] 国际申请 PCT/US1998/016483 1998.8.7
[87] 国际公布 WO1999/007646 英 1999.2.18
[85] 进入国家阶段日期 2000.2.12
[71] 专利权人 伊莱门蒂斯颜料公司
地址 美国伊利诺斯州
[72] 发明人 詹姆斯·T·威尔
审查员 余仲儒

[74] 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公司
代理人 许天易

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 用压实无机颗粒使混凝土着色的方法

[57] 摘要

一种使用压实无机颗粒使粘结性体系着色的方法，其中所述压实无机颗粒含无机颜料和分散剂。特别是，使用压实无机颗粒使粘结性体系着色的方法，其中所述压实无机颗粒是由下列方法制成的，该法包含：(a)混合无机颜料和分散剂，(b)压实混合物，(c)磨碎压实混合物和(d)分级压实混合物成为至少一种筛上物流，至少一种筛下物流和至少一种压实无机颗粒的产物流；且其中压实无机颗粒在粘结性体系中的着色效果等于或超过粉末标准。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于粘结性体系着色的方法, 包括: 将压实无机颗粒分散于粘结性体系中;
其中所述压实无机颗粒包含无机颜料和分散剂:
其中所述压实无机颗粒是由下列方法制成的, 该方法包括:
 - 5 (a) 混合无机颜料和分散剂,
 - (b) 用每平方英寸 500—1700 磅的强度压实所得的混合物,
 - (c) 磨碎所得的压实混合物, 和
 - (d) 将上述磨碎的压实混合物分级成为至少三种物料流, 即至少一种粒径大于 30 目的筛上物流、至少一种粒径小于 80 目的筛下物流和
 - 10 至少一种粒径介于 30 目和 80 目之间的压实无机颗粒的产物流。
2. 按权利要求 1 所述的方法, 其中无机颜料和分散剂的混合物是用每平方英寸 500—700 磅的压实强度进行压实的, 其能导致所述压实无机颗粒具有超过粉末标准的着色效果。
3. 按权利要求 1 所述的方法, 其中无机颜料选自铁氧化物、络氧化物、
15 钴蓝、混合金属氧化物、炭黑、铁氧化物及其混合物。
4. 按权利要求 1 所述的方法, 其中使用的分散剂用以提供含介于 0.5—10wt% 分散剂的压实无机颗粒。
- 20 5. 按权利要求 1 所述的方法, 其中分散剂选自硬脂酸盐、乙酸盐、烷基酚、纤维素制品、木质素、丙烯酸类、环氧树脂、尿烷、硫酸盐、磷酸盐、甲醛缩合物、硅酸盐、硅烷、硅氧烷、钛酸盐及其混合物。
6. 按权利要求 1 所述的方法, 其中分散剂是木素磺酸盐。

7. 按权利要求 6 所述的方法, 其中使用的木素磺酸盐用以提供含介于 0.5—10wt%木素磺酸盐的压实无机颗粒。
8. 按权利要求 1 所述的方法, 其中压实无机颗粒含低于 0.3wt%的水。
9. 按权利要求 1 所述的方法, 其中压实无机颗粒基本上由以下物质组成:
- 5 至少一种选自铁氧化物、络氧化物、钴蓝、混合金属氧化物、炭黑、铁氧化物及其混合物的无机颜料;和
- 至少一种选自硬脂酸盐、乙酸盐、烷基酚、纤维素制品、木质素、丙烯酸类、环氧树脂、尿烷、硫酸盐、磷酸盐、甲醛缩合物、硅酸盐、
- 10 硅烷、硅氧烷、钛酸盐及其混合物的分散剂。
10. 按权利要求 1 所述的方法, 其中在所述至少一种产物流中的压实无机颗粒的尺寸介于 30—50 目。
11. 按权利要求 1 所述的方法, 其中在所述至少一种筛下物流中的压实无机颗粒被返回到(a), 在那里将它们与无机颜料和分散剂混合并且压实。
- 15 且压实。
12. 按权利要求 1 所述的方法, 其中将在所述至少一种筛上物流中的压实无机颗粒再成粒。
13. 按权利要求 12 所述的方法, 其中被再成粒的物料具有介于 30—80
- 20 目的粒径。
14. 按权利要求 12 所述的方法, 其中被再成粒的物料具有介于 30—50 目的粒径。

15. 按权利要求 12 所述的方法, 其中将再成粒的物料与在所述至少一种产物流中的压实无机颗粒混合。
16. 一种使混凝土着色的方法, 包括:
- (a) 提供一种经压实的无机颗粒, 其中所述经压实的无机颗粒是由下
- 5 列方法制成的, 该法包括:
- (a. 1) 混合无机颜料和分散剂,
- (a. 2) 用每平方英寸 500—1700 磅的强度压实所得的混合物,
- (a. 3) 磨碎所得的压实混合物, 和
- (a. 4) 将磨碎的压实混合物分级成为至少三种物料流, 即至少一种粒
- 10 径大于 30 目的筛上物流、至少一种粒径小于 80 目的筛下物流和至少一种粒径介于 30 目和 80 目之间的压实无机颗粒的产物流;
- (b) 在足以便所述压实无机颗粒于混凝土中形成均匀分散体的条件下使所述压实无机颗粒与混凝土混合; 和
- (c) 使所得混合物固化。

用压实无机颗粒使混凝土着色的方法

5 发明领域

本发明涉及一种采用压实无机颗粒使粘结性体系着色的方法，其中所述压实无机颗粒含有无机颜料和分散剂。具体地讲，本发明包括一种用压实无机颗粒使粘结性体系着色的方法，其中所述压实无机颗粒是由如下方法制成的，该方法由下列步骤组成：(a) 混合至少一种无机颜料和至少一种分散剂；(b) 压实所得混合物；(c) 磨碎所述的压实混合物和(d) 将磨碎的压实混合物分级成为至少三种物料流，即至少一种筛上物流、至少一种筛下物流和至少一种压实无机颗粒的产物流；且其中粘结性体系中的压实无机颗粒的着色效果等于或超过粉末标准。

15

本发明背景

象金属氧化物类的无机颜料，例如，铁氧化物，是建筑、油漆、塑料以及其他工业惯用的着色成分。这些用于着色的无机颜料通常经充分混合而被掺入预定的应用体系如粘结性体系中。颜料的一些关键性能是颜料在整个应用体系中的分散性、与颜料有关的着色效果和操作的简易性。

20

分散性是度量颜料颗粒能够均匀而完全混合在应用体系中时容易性的一种量度。颜料颗粒在分散性差时能够引起颜料颗粒的强烈聚集，这将会导致最终产物出现表面缺陷，颜色条纹，不均匀着色或显色不完全。

25

着色效果是对照粉末颜料标准度量的着色程度的一种量度。粉末颜料标准被定义为在应用体系中仅使用原始无机颜料时所能达到的着色效果，其中所述原始无机颜料是掺入本发明压实氧化铁颜料中的无

30

机颜料。例如，为了测量本发明产物压实颜料在粘结性体系中的着色效果，将等量的粉末状原始无机颜料和产物压实氧化铁颜料分散进入两种独立的但等体积的混凝土中。使用原始无机颜料粉末所能达到得的着色效果是产物压实颜料/混凝土体系要与之对比的基准。

5

操作简便性考虑到了与颜料在应用体系中的贮藏、运输和混合有关的困难。颜料或颗粒的机械稳定性对于颗粒良好地贮存、运输和进入粘结性体系的用量是至关重要的。机械稳定性是由各个颗粒内的高粘结力产生的，它取决于在颗粒成形中所用的压实压力。值得注意的是达到良好分散性和良好机械稳定性的目标是相互矛盾的一对。

10

象金属氧化物那样的许多无机颜料的问题是它们通常不能很好地分散在粘结性体系中。为了提供适于许多应用体系的一种具有高度分散性和着色性的颜料颗粒，曾进行过许多的努力。例如，通过用无机添加剂涂覆颗粒，已知可以将无机颜料颗粒进行表面改进，以便改进其在若干应用体系中的着色和加工性能。例如，参见欧洲专利 87113450.8(Burow 等人)；美国专利 5,059,250(Burow 等人)；美国专利 4,053,325(Vanderheiden)；美国专利 4,753,679(Damiano 等人)；美国专利 4,952,617(Ayala 等人)以及美国专利 4,946,505(Jungk)。

15

美国专利 5,484,481(Linde 等人)提供了另一种途径。该文献公开一种用成粒无机颜料使建筑材料包括混凝土的着色方法。所用成粒无机颜料是以压实颗粒形式公开的，该颗粒是以一定顺序使用四种独立装置，即混合器、压实机、粗磨床和旋盘制成的。该参考文献特别指出单一各装置或以其他组合方式都不能产生该发明的颗粒颜料。此外，该参考文献还特别教导不循环筛上物和筛下物。换句话说，该文献指出从旋转盘落下的所有的物料基本上均是大小适合的终产物。

20

尽管对改进颜料颗粒在各种各样应用体系中的性能有以前的许多努力，但更有效的方法一直在考虑中。理想的是提供一种用于粘结性

25

体系着色的含有无机颜料的压实无机颗粒，其中该颗粒具有至少等于粉末标准的着色效果。

本发明概述

5 目前我们已经发现了一种可使粘结性体系着色的方法，包括：将压实无机颗粒分散到粘结性体系中；其中所述压实无机颗粒含有无机颜料和分散剂，其中所述压实无机颗粒是由下列方法制成的，该方法包括(a)混合至少一种无机颜料和至少一种分散剂，(b)压实该混合物，
10 (c)磨碎所得的压实混合物和(d)将磨碎的压实混合物分级成为至少三种物料流，即至少一种筛上物流、至少一种筛下物流和至少一种压实无机颗粒的产物流。

 本发明的目的在于提供一种适合使粘结性体系着色的方法，包括：将压实无机颗粒分散到粘结性体系中；其中所述压实无机颗粒在
15 粘结性体系中的着色效果等于或超过粉末标准。

 本发明另一个目的是提供一种使粘结性体系着色的方法，包括：将压实无机颗粒分散到粘结性体系中，其中所述压实无机颗粒包含至少一种无机颜料和至少一种分散剂的混合物，其中所述混合物经介于
20 500-1700 psi(磅/平方英寸)压力而得到了压实。

 本发明再一目的是提供一种使粘结性体系着色的方法，包括：将压实无机颗粒分散到粘结性体系中，其中所述压实无机颗粒含有氧化铁颜料。
25

 本发明另一目的是提供一种使粘结性体系着色的方法，包括：将压实无机颗粒分散到粘结性体系中，其中所述压实无机颗粒含有木素磺酸盐。

30 本发明又一目的是提供一种使粘结性体系着色的方法，包括：将

压实无机颗粒分散到粘结性体系中，其中所述压实无机颗粒基本上不含水。

5 本发明另一目的是提供一种使粘结性体系着色的方法，包括：将压实无机颗粒分散到粘结性体系中，其中所述压实无机颗粒基本上由至少一种无机颜料和至少一种分散剂组成。所述无机颜料它选自按照 ASTM C979-82 的所有颜料，优选铁氧化物、铬氧化物、钴蓝、混合金属氧化物、炭黑、钛氧化物及其混合物；所述分散剂选自按 Ramachandran 著的《混凝土混合物手册》（Concrete Admixtures Handbook, Noyes 1984）中称为增塑剂和超级增塑剂的所有化学品，优
10 选硬脂酸盐、乙酸盐、烷基酚、纤维素制品、木质素、丙烯酸类、环氧树脂、尿烷、硫酸盐、磷酸盐、甲醛缩合物、硅酸盐、硅烷、硅氧烷、钛酸盐及其混合物。

15 本发明另一目的是提供一种使粘结性体系着色的方法，包括：将压实无机颗粒分散到粘结性体系中；其中所述压实无机颗粒具有介于 30-80 目的粒径。

20 本发明另一目的是提供一种使混凝土着色的方法，包括：(a)提供一种压实无机颗粒，其中所述压实无机颗粒是由下列方法制成的，该法包含(a.1)混合至少一种无机颜料和至少一种分散剂，(a.2)压实所得混合物，(a.3)磨碎所得经压实的混合物和(a.4)将磨碎的压实混合物分级成为至少三种物料流，即至少一种筛上物流、至少一种筛下物流和至少一种压实无机颗粒的产物流；(b)在足以使所述压实无机颗粒于混
25 凝土中能形成均匀分散体的条件下所述压实无机颗粒与混凝土混合和(c)使所得混合物固化；其中所述压实无机颗粒在混凝土中的着色效果等于或超过粉末标准。

30 本发明的这些和其他目的都可由所述压实无机颗粒达到，该压实无机颗粒包含：无机颜料和分散剂；其中所述压实无机颗粒是由下列

方法制成的，包括：（a）混合至少一种无机颜料和至少一种分散剂，（b）压实所得混合物，（c）将所得经压实的混合物磨碎和（d）再将被磨碎的压实混合物分级成为至少三种物料流、即至少一种筛上物流，至少一种筛下物流和至少一种压实无机颗粒的产物流。

5

本发明认识到：压实无机颗粒的粒径和用来压实颗粒的压力影响着该颗粒在添加到粘结性体系中时的分散性和着色效果。

10 本发明的这些和其他种种优点在有关下列作为非限制性实施例公开的本发明某些实施方案的描述下将变得更加明显。

本发明最佳实施方案的详细描述

15 下文详细描述目前完成本发明最好的预定方式。这种描述不具限制性的意义，仅起到说明本发明一般原理的作用。本发明的各种特征和优点在参阅下列详细描述后将会更加容易理解。

20 简单地说，本发明是一种使粘结性体系着色的方法，包括：将压实无机颗粒分散于粘结性体系中；其中所述压实无机颗粒包括至少一种无机颜料和至少一种分散剂；其中所述压实无机颗粒是由下列方法制成的，该法包括：（a）混合至少一种无机颜料和至少一种分散剂，（b）压实所得混合物，（c）磨碎所得的经压实的混合物和（d）将磨碎的压实混合物分级成为至少三种物料流，即至少一种筛上物流、至少一种筛下物流和至少一种压实无机颗粒的产物流；且其中所述压实无机颗粒在粘结性体系中的着色效果等于或超过粉末标准。

25

本发明的经压实无机颗粒可以采用众所周知的加工技术而分散在粘结性的体系中。

30 用于制备压实无机颗粒的至少一种无机颜料选自按照 ASTM C979-82 的所有颜料，优选铁氧化物、铬氧化物、钴蓝、混合金属氧

化物、炭黑、钛氧化物及其混合物，最好的是氧化铁。

5 用于制 tlf 压实无机颗粒的至少一种分散剂选自按照 Ramachandran 著的《混凝土混合物手册》(Concrete Admixtures Handbook, Noyes 1984) 中称为增塑剂和超级增塑剂中的所有化学品，优选硬脂酸盐、乙酸盐、烷基酚、纤维素制品、木质素、丙烯酸类、环氧树脂、尿烷、硫酸盐、磷酸盐、甲醛缩合物、硅酸盐、硅烷、硅氧烷、钛酸盐及其混合物，最好的是木素磺酸盐。

10 分散剂应当以足够提供含有介于 0.5-10wt% 分散剂的压实无机颗粒的数量添加，优选分散剂含量介于 2-5wt%；当分散剂是木素磺酸盐时，分散剂的含量最好是约 3wt%。

15 可采用众所周知的技术来混合至少一种无机颜料和至少一种分散剂。例如，使用带有各成分定体积加料器的连续湍流增强器来将各成分混合。用另一种方法，各成分可在 30 加仑的带状混合器内混合 20-30 分钟，其转速为每分钟约 50 转。各成分也可以在 10-20,000 磅的鼓式混合器内以每分钟 2-5 转的转速混合 10-20 小时。这些实例不具有限制性意义，仅为了提供说明。本技术领域的普通技术人员将会理解
20 也可采用其他的混合方法。

至少一种无机颜料和至少一种分散剂的混合物可用已知的压实技术予以压实。例如，可采用 Hosokawa Bepex MS-60 压实机将多种成分进行压实。用于形成压实无机颗粒的压实强度范围应当在 500-
25 1700psi 内。优选方案是，压实强度范围应在 500-700 psi 内。优选方案是，辊之间的间隙应为约 0.04" 和辊速应为每分钟约 5.5-12.5 转。最好的方案是，所用压实强度应当使产物压实无机颗粒在粘结性体系中的着色效果超过粉末标准。

30 由磨碎步骤出来的物料，优选具有介于 12-400 目的粒径分布，

其中粒径介于 30-80 目的收率为约 40%。从磨碎步骤出来的压实物料按照其大小使用已知技术可进行分级。例如，可用带有 30 目顶筛和 80 目底筛的大筛（即，Kason 筛 K48-2-CS）进行分级，所述大筛具有清理环和刮板刷。

5

分级物料可被分成至少三种物料流。优选方案是，将物料分级分成至少一种含有粒径低于 80 目颗粒的筛下物流，至少一种含粒径在约 30 目以上颗粒的筛上物流，以及至少一种含有粒径介于 30-80 目颗粒的产物流。

10

可优选将上述至少一种筛下物流中的筛下物返回到上述其中将至少一种无机颜料和至少一种分散剂相混合的步骤中。

15

可优选将上述至少一种筛上物流中的筛上物进行再成粒并将已成粒的任何筛上物进行分级，任何筛下物都可以返回混合步骤，并将剩余物料与上述至少一种产物流混合。

用于本发明方法的压实无机颗粒应基本上不含水。特别是，所用压实无机颗粒优选含有低于 0.3wt%的水。

20

在一个优选的实施方案中，本发明属于将混凝土着色的方法，包括：（a）提供经压实的无机颗粒，其中所述压实无机颗粒是由下列方法制成的，该法包括（a.1）混合无机颜料和分散剂，（a.2）压实所得混合物，（a.3）将所得经压实的混合物磨碎和（a.4）将磨碎的压实混合物分级成为至少三种物料流，即至少一种筛上物流、至少一种筛下物流和至少一种压实无机颗粒的产物流；（b）在足以使所述压实无机颗粒在混凝土中形成均匀分散体的条件下使所述压实无机颗粒与混凝土混合；以及（c）使所得混合物固化；其中压实无机颗粒在混凝土中的着色效果等于或超过粉末标准。

30

在下列实施例中，压实无机颗粒是按本发明制成的。进行对比试验以证实与粉末标准相比压实无机颗粒的分散性和着色性能有改进。

具体地讲，按照下列方法在水泥中进行着色效果的试验：

- 5 (a)将 1151g 砂（闪黄色）、575g 粗集料(1/4" 方解石)和 4.5g 颜料混合 1 分钟；
- (b)往混合物中添加 150g 水泥(Keystone I 型)并混合 1 分钟；
- (c)往混合物中添加 105g 水(Easton City)并混合 2 分钟；
- (d)由最终混合物制备两个园盘；
- 10 (e)使两个园盘在湿度恒温器内固化 20-4 小时；
- (f)通过把园盘放在 CS-5 多点式分光光度计上并且从每个园盘取三个面的着色读数来测量颜料的着色效果。

- 使用上述程序制备两套园盘。第一套园盘含有原始无机颜料粉末而第二套园盘含有本发明产物压实无机颗粒。采用含原始无机颜料粉末制成的园盘作为标准，将含有本发明产物压实无机颗粒的园盘与该标准比较。
- 15

- 现通过实施例对本发明予以说明，这些实施例仅用来说明而不是限制。
- 20

实施例 1

- 用两台 K-tron 定体积加料器给 TCJS-8 湍流增强器加料。预置加料器能产生 97% 的红色氧化铁(RB-4097)和 3% 木素磺酸盐(823 Lignosite)的混合物。将湍流增强器的旋转速度设定为每分钟 2500 转并且使出料射入高强度加料螺杆中，其转速为每分钟 70 转。来自该螺杆的出料被加到 MS-60 辊式压实机中，该压实机具有 0.04" 的辊间间隙、18 安培负荷和 900psi 压实强度。物料通过速率为 900 lb./hr。压实物料以压实条状物的形式从辊式压实机出来，随后以每分钟 1000
- 25
- 30 转的速度在 #RD-8-P32 型的破碎磨机内旋转磨碎，该机具有 22 个锤

和 0.085" 筛子。从磨机出来的产物被加至 Kason 大筛, 其型号为 # K48-2-CS, 具有 30 目的顶筛和装有工作刮板刷的 80 目底筛。从大筛收集的产物中, 有 43.43%是具有粒径介于 30-80 目的产物物料。

5 将从大筛收集到的 30-80 目产物压实无机颗粒混合于混凝土体系中且将其着色效果与粉末标准比较。具体地讲, 产物压实无机颗粒使用下列程序混于混凝土体系中:

(a)将 1151g 沙(闪黄色)、575g 粗集料(1/4" 方解石)和 4.5g 颜料混合 1 分钟;

10 (b)往混合物中添加 150g 水泥(Keystone I 型)且混合 1 分钟;

(c)往混合物中添加 105g 水(Easton City)并混合两分钟;

(d)用最终混合物制备两个园盘;

(e)使两个盘在湿度恒温器中固化 20-4 小时;

15 (f)通过将园盘放在 CS-5 多点式分光光度计上并且在每个园盘上取三面着色读数来测量颜料的着色效果。

把上述程序用于制备两套园盘。第一套园盘含有原始无机颜料粉末而第二套园盘含有本发明产物压实无机颗粒。取使用原始无机颜料粉末制成的园盘作为标准, 将含本发明产物压实无机颗粒的园盘与该标准进行对比。目测两套园盘的颜色, 可确定使用本发明产物压实无机颗粒制成的园盘比使用原始无机颜料粉末制成的园盘更红些且色调更亮些。目视观察的结果能为分光光度计数据所证实。

20

实施例 2

25 型号为 # IM-16 的批量带式混合器装有 48.5 磅的黄色氧化铁(YO-2087)和 1.5 磅的木素磺酸盐(823Lignosite)。使上述成分混合 30 分钟。把所得到的混合物加料到 MS-60 压实机内, 设定该机有 0.04" 间隙的棒状辊面、棒状辊速度为每分钟 5.5 转、18 安培负荷、1000 磅的压实强度并与真空体系连接。从混合器出来的产物被加入高压螺杆加料器

30 中, 设定该加料器在无负荷下为 75 rpm 和 5.5 安培。经过螺杆加料器

5 的物料通过速率为 1500 lbs./hr。将从螺杆加料器出来的物料装入 RD-8 成粒机中, 该成粒机被设定在 750rpm, 该机具有 22 个锤和 0.85" 筛子。成粒的物料被输送加到 Kason 大筛中, 该筛具有 30 目的顶筛和 50 目的底筛以及刮板刷和清理环。从大筛收集到的产物中, 有 29.2% 是具有介于 30-50 目粒径的产物物料。

把从大筛收集到的 30-50 目产物压实无机颗粒混于混凝土体系中并使其着色效果与粉末标准进行比较。具体地讲, 产物压实颗粒使用下列程序混于混凝土体系中:

- 10 (a)使 1151g 砂(闪黄色)、575g 粗集料(1/4" 方解石)和 4.5g 颜料混合 1 分钟;
- (b)往混合物中添加 150g 水泥(Keystone I 型)并混合 1 分钟;
- (c)往混合物中添加 105g 水(Easton City)并混合 2 分钟;
- (d)用最终混合物制备两个园盘;
- 15 (e)使两个盘在湿度恒温器中固化 20-4 小时;
- (f)通过把园盘放在多点式 CS-5 分光光度计上并且从每个园盘取三个着色读数来测量颜料的着色效果。

20 把上述程序用于制备两套园盘。第一套园盘含原始无机颜料粉末而第二套园盘含本发明产物压实无机颗粒。选取用原始无机颜料粉末制成的园盘作为标准, 将含本发明产物压实无机颗粒的园盘与该标准进行比较。由分光光度计数据证实的两套园盘的目测颜色观察结果, 可确定使用本发明产物压实无机颗粒制成的园盘比使用原始无机颜料粉末制成的园盘更黄些且色调更亮些。

25 结合上述实施方案本发明已得到公开, 其它实施方案对于所属领域的一般技术人员来说是显而易见的。本发明不限于上述特别提及的实施方案, 为确定本发明的精神和范围, 应参阅的是所附的权利要求书而非上文的讨论, 权利要求书确立了本申请所要求的排他权。

30