

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4220250号
(P4220250)

(45) 発行日 平成21年2月4日(2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月21日(2008.11.21)

(51) Int.Cl. F I
CO9D 7/12 (2006.01) CO9D 7/12
CO9D 201/00 (2006.01) CO9D 201/00
 CO9C 1/48 (2006.01) CO9C 1/48
 CO9C 1/56 (2006.01) CO9C 1/56

請求項の数 17 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-585547 (P2002-585547)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月23日(2002.4.23)
 (65) 公表番号 特表2004-527625 (P2004-527625A)
 (43) 公表日 平成16年9月9日(2004.9.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/012812
 (87) 国際公開番号 W02002/088258
 (87) 国際公開日 平成14年11月7日(2002.11.7)
 審査請求日 平成17年4月5日(2005.4.5)
 (31) 優先権主張番号 09/844, 940
 (32) 優先日 平成13年4月27日(2001.4.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 391010758
 キャボット コーポレイション
 CABOT CORPORATION
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02
 210-2019, ポストン, トゥー シ
 ーポート レーン, スイート 1300
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高 t - 面積の炭素生成物を含んで成るコーティング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体ビヒクル及び $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の t - 面積を有する炭素生成物を含んで成る、コーティング組成物。

【請求項 2】

前記炭素生成物が $400 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の t - 面積を有する、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

前記炭素生成物が $400 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の t - 面積を有する、請求項 2 に記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

液体ビヒクル及び $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の t - 面積を有する修飾炭素生成物を含んで成り、該修飾炭素生成物が少なくとも 1 つの有機基を結合された炭素生成物を含んで成る、コーティング組成物。

【請求項 5】

前記液体ビヒクルが水性ビヒクルである、請求項 1 又は 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

前記液体ビヒクルが非水性液体ビヒクルである、請求項 1 又は 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

前記炭素生成物がカーボンブラックである、請求項 1 又は 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

前記炭素生成物が $350 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の t - 面積を有する、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

前記炭素生成物が $350 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の t - 面積を有する、請求項 8 に記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

前記炭素生成物がさらに $60 \sim 150 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ の DBPA を有する、請求項 1 又は 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 11】

前記炭素生成物がさらに $80 \sim 120 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ の DBPA を有する、請求項 10 に記載のコーティング組成物。

【請求項 12】

前記炭素生成物が酸化カーボンブラックである、請求項 1 又は 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 13】

前記有機基が少なくとも1つのイオン基、少なくとも1つのイオン解離性基、又は少なくとも1つのイオン基と少なくとも1つのイオン解離性基の混合物を含んで成る、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 14】

前記有機基が、少なくとも1つのスルホン酸基又は少なくとも1つのカルボキシレート基を含んで成る、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 15】

前記有機基がスルホフェニル基である、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 16】

前記有機基が、前記炭素生成物の前記 t - 面積に基づいて、使用される該炭素生成物 1 m^2 当たり $0.1 \sim 5.0 \mu\text{mol}$ の量で存在している、請求項 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 17】

前記有機基が、前記炭素生成物の前記 t - 面積に基づいて、使用される該炭素生成物 1 m^2 当たり $0.1 \sim 2.7 \mu\text{mol}$ の量で存在している、請求項 16 に記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体ビヒクル及び $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の t - 面積を有する炭素生成物を含んで成るコーティング組成物に関する。さらに本発明は、液体ビヒクル及び $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の t - 面積を有する修飾炭素生成物を含んで成るコーティング組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

コーティング組成物は、多くの種類の表面における装飾的、保護的及び機能的な処理に用いられる。これらの表面はコイル、金属、器具、家具、硬質繊維板、木材及び合板、船舶、自動車、缶、並びに板紙を含む。海底パイプラインのコーティングなど、保護的な目的のコーティングもあれば、自動車の外装など、装飾及び保護両方の機能を果たすものもあり、さらには、ボート甲板又は車の座席に関して摩擦を調節するものもある。船底の劣化を防ぐコーティングもあれば、缶詰の食品及び飲料を保護するものもある。シリコンチップ、印刷回路パネル、信号伝送用導波管ファイバーのコーティング、並びにビデオテー

10

20

30

40

50

プ及びコンピューターディスクの磁気コーティングは、コーティングの多くのいわゆるハイテク用途の中に含まれる。

【 0 0 0 3 】

表面のコーティング組成物は、一般には3つの基本成分即ち、バインダーと称されるフィルム形成物質又は物質の組合せと、顔料又は顔料の組合せと、揮発性液体とを有する多少粘性のある液体である。バインダーと揮発性液体の組合せはビヒクルと称される。ビヒクルは溶液の形態であっても、非溶媒中のバインダー微粒子の分散液としてであってもよい。顔料はコーティングビヒクル中に分散された微細な不溶性固体粒子であり、最終フィルムのバインダー全体に分布される。界面活性剤もまた添加でき、顔料の分散剤として典型的に用いられている。さらに、水性コーティングなどのコーティング組成物の成分及び製造は、Concised Encyclopedia of Polymers, Science and Engineering, 160 - 171頁(1990)において説明されており、これはその参照により本明細書に含まれる。

10

【 0 0 0 4 】

コーティング組成物の顔料は不透明度及び色を与える。顔料の量及び種類は最終フィルムの光沢のような特性を調節し、その機械的な特性に関して重要な効果を有することができる。いくつかの顔料は腐食を抑制さえする。さらに、顔料は粘性に作用して、コーティングの適用特性を向上させる。炭素生成物及び特にカーボンブラックは、コーティングの適用に用いられる共通顔料である。

【 0 0 0 5 】

コーティング組成物における炭素生成物の性能を決定する重要な変量は表面積である。コーティング組成物における炭素生成物の表面積が大きくなるほど、結果として得られるコーティングの着色性能はよくなる(例えば、“Black Pearls(登録商標)1400、Monarch(登録商標)1400:優れた高級カラーカーボンブラック”と題したキャボットコーポレーションの技術レポートS-140を参照)。粒子サイズと逆の相関にある表面積は、光沢、漆黒度(jetness)及び青の度合いのような特性に影響することが公知である。

20

【 0 0 0 6 】

いくつかの異なる表面積の測定法がある。1つの共通の技術は、炭素の表面上に吸収できるプローブ材料の量を測定することである。典型的なプローブ分子は(BET法として公知の)窒素、ヨウ素及び臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)である。

30

【 0 0 0 7 】

異なるプローブ分子は異なる表面積の値につながり、炭素表面の異なる態様を反映することができる。例えば、CTAB及びヨウ素の表面積は、炭素表面の化学的性質に依存している。同じ粒子サイズを有する2つのカーボンブラックは、それら表面の化学的性質が異なる場合には、非常に異なるCTAB及びヨウ素の値を有する。さらにまた、BET表面積は顔料の多孔度に依存している。炭素表面は一般に細孔を含む。それゆえ、(BET法によって測定される)顔料の全表面積は、(細孔からの)その内部表面積とその外部表面積との総和である。したがって、2つの顔料が同様に同じ粒子サイズを有する場合でも、それらの多孔度によって非常に異なるBET表面積を有する場合がある。(統計的厚さ表面積又はSTS Aとして公知でもある)t-面積は、炭素生成物の外部表面積のみの測定値であり、BET値から多孔度(内部表面積)の値を減ずることによって算出される。結果として、炭素生成物のt-面積は常にBET値よりも小さい。

40

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

上記のように、コーティング供給業者の目的は、最良の全体的な着色特性を有するコーティングを提供することである。一般には、より小さい粒子の顔料がこれらの結果を得るために所望とされる。しかしながら、より小さい粒子サイズの(より高表面積の)顔料はまた、コーティング組成物の粘性における上昇につながる。さらに及び恐らくより重要には、顔料の粒子サイズ及び表面積は、コーティング組成物への顔料の分散性に変化をもた

50

らす。コーティングを製造する際に、全てではないにしても、ほとんどの顔料粒子が個々の粒子に分離される安定した分散を達成するような方法で、顔料を分散させることが望ましい。顔料を分散させるメカニズムは、湿潤、分離及び安定化を必要とする。顔料の表面積が大きくなるほど、顔料を湿らせることが困難になり、それゆえコーティング組成物に用いられるビヒクル中に顔料を分散させることが困難になる。顔料の分散が乏しいとコーティング特性の低下を招く。分散の安定性は不利を招く場合もある。高表面積の顔料は、時に安定した分散及びそれゆえ十分な着色性能を得るために、(摩砕などの)高エネルギー処理を必要とする。これらの理由のために、商業的に入手可能な高級カラーコーティング用顔料は、表面積と分散の品質及び安定性との最良の歩み寄りを与えるよう設計される。

10

【0009】

改善された特性を有するコーティング組成物を調製する1つの方法が、その両方がその参照により全体として本明細書に含まれ、有機基が結合された修飾炭素生成物を含む水性及び非水性のインク及びコーティングを開示している、米国特許第5,672,198号明細書及び同第5,713,988号明細書において説明されている。上記の組成物は十分なコーティングをもたらしたが、高級カラー性能並びに十分な全体的適用及び機械的特性を有する改善された組成物についてのニーズが残っている。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明は、液体ビヒクル及び $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の t -面積を有する炭素生成物を含んで成るコーティング組成物に関する。該液体ビヒクルは水性又は非水性のビヒクルであることができる。

20

【0011】

さらに本発明は、液体ビヒクル及び $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の t -面積を有する修飾炭素生成物を含んで成り、該修飾炭素生成物が少なくとも1つの有機基を結合された炭素生成物を含んで成る、コーティング組成物に関する。該液体ビヒクルは水性又は非水性の液体ビヒクルであることができる。

【0012】

上述の一般的な説明と以下の詳細な説明の両方は単なる例示及び説明であり、特許請求の範囲に示される本発明をさらに説明しようとするものであると理解されるべきである。

30

【発明を実施するための最良の形態】**【0013】**

本発明は、液体ビヒクル及び特定の t -面積を有する炭素生成物を含んで成るコーティング組成物に関する。

【0014】

一般には上述のように、コーティング組成物は溶媒及びバインダー又は樹脂(ビヒクル)中に分散された顔料を含んで成る。本発明のコーティング組成物のためのビヒクルは、水性ビヒクル又は非水性ビヒクルの何れかであることができる。したがって、結果として得られる組成物は、水性コーティング組成物又は非水性コーティング組成物の何れかであることができる。

40

【0015】

ビヒクルの組成は、最終的なコーティングのための条件及び必要に依存して変えることができる。例えば、樹脂の含有量は約70~100%で変えることができる。水性及び非水性コーティング組成物の両方に有用な樹脂又はバインダーの例は、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びセルロース樹脂を含むがそれに限定されない。溶媒の含有量はほぼ0%~80%で変えることができる。非水性溶媒の例は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコール、多価アルコール、ケトン、エステル等を含む。

【0016】

ビヒクルはまた、粘性、均展性及び乾燥時間のような特性を改善するのに用いることができる随意的添加剤を含有できる。例は、助溶剤(特に、水性コーティング用の水溶性

50

溶媒)、界面活性剤、並びに粘土、タルク、シリカ及び炭酸塩などの充填剤を含む。さらに、流れ調整剤、均展助剤及び殺生剤を添加することができる。

【0017】

1つの実施態様においては、本発明のコーティング組成物は $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の t -面積を有する炭素生成物を含んで成る。上述のように、(統計的厚さ表面積又はSTSAとして公知でもある) t -面積は、プローブ材料として窒素を用いて測定される炭素生成物の外部表面積である。したがって、 t -面積はBET表面積-(マイナス)多孔度(内部表面積)である。好ましくは、本発明のコーティング組成物の炭素生成物は、 $400\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ の t -面積を有し、より好ましくは t -面積は $400\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である。

10

【0018】

$400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の t -面積を有する任意の炭素生成物が本発明のコーティング組成物に使用できるが、さらには、規定のDBPA(フタル酸ジブチル吸着)値を有するものが好ましい。DBPAは炭素生成物の構造又は分岐の尺度である。構造が大きくなるほど、一般には炭素生成物の分散性がよくなる。しかしながら、構造が大きくなるほど、コーティング組成物の粘性が高くなる。さらに、より大きな構造は一般には乏しい着色性能、即ち、より低い光沢及び漆黒度につながる。したがって、本発明のコーティング組成物に用いる好ましい炭素生成物は、 $60\sim 150\text{ cc}/100\text{ g}$ のDBPA値を有する。最も好ましくは、さらに $80\sim 120\text{ cc}/100\text{ g}$ のDBPA値を有する炭素生成物である。

20

【0019】

好適な炭素生成物の例は、黒鉛、カーボンブラック、ガラス状炭素、炭素繊維、活性炭及び活性炭を含むがそれに限定されない。炭素は結晶質又は非結晶質型でもよい。最終的には上記の微細な形状が好ましく、さらに異なる炭素の混合物を利用することもできる。これらの炭素生成物のうち、カーボンブラックが好ましい。

【0020】

本発明のコーティング組成物に有用なカーボンブラックは当業者に公知の炉型反応器で製造でき、好ましくは図1に表される反応炉において製造される。該反応炉は、長さ L_2 である収束直径の領域2を備えた長さ L_1 で直径 D_1 の燃焼領域1と、制限された直径 D_2 を有する長さ L_3 の供給原料注入領域3と、直径 D_3 を有する反応領域4とを有する。

30

【0021】

上記の反応器を用いてカーボンブラックを製造するには、液体又はガス状燃料を空気、酸素又は空気と酸素の混合ガスなどの好適な酸化剤流と接触させることによって、高温の燃焼ガスを燃焼領域1で発生させる。高温の燃焼ガスを発生させるために、燃焼領域1において酸化剤流と接触させるのに用いる好適な燃料の中には、天然ガス、水素、メタン、アセチレン、アルコール又は灯油など、任意の容易に燃焼できるガス、蒸気又は液体流が含まれる。しかしながら、高含有量の炭素含有成分、及び特に炭化水素を有する燃料を用いることが一般に好ましい。空気：燃料の比は利用される燃料の種類で変わる。天然ガスが本発明のカーボンブラックを製造するのに用いられるときには、空気：燃料の比は約10：1～約1000：1であることができる。高温燃焼ガスの発生を促進させるために、酸化剤流を予熱してもよい。

40

【0022】

高温の燃焼ガス流は領域1及び2から領域3及び4へ下流に流れる。高温燃焼ガスの流れ方向は矢印によって図1に示される。カーボンブラック供給原料6は、供給原料注入領域3へポイント7で導入される。供給原料は、ガス流中に油を最適に分布させるために設計されたノズル又はオリフィスを通してガス流中に噴射される。このようなノズルは単一又は二重流の何れであってもよい。二重流ノズルはスチーム又は空気を用いて燃料を霧化することができる。単一流ノズルは圧力霧化してもよく、又は供給原料がガス流に直接噴射されてもよい。後者の例では、霧化はガス流の力によって生じる。

50

【 0 0 2 3 】

カーボンブラックは、任意の液体若しくはガス状炭化水素の熱分解又は部分燃焼によって製造できる。好ましいカーボンブラック供給原料は、接触分解操作から得られるデカントッドオイル、並びにコークス化操作及びオレフィン製造操作から得られる副生成物などの石油精製源を含む。コーティング組成物において改善された純度及び向上された漆黒度を有するカーボンブラックを生成する傾向のある、低硫黄含有量の供給原料が最も好ましい。

【 0 0 2 4 】

カーボンブラック生成供給原料の混合物と高温燃焼ガスが、領域 3 及び 4 を通って下流に流れる。反応器の反応領域部において、供給原料がカーボンブラックに熱分解する。反応は反応器の急冷領域で停止する。急冷 8 は反応領域の下流に設けられ、急冷流体、一般には水を新たに形成されたカーボンブラック粒子の流れにスプレーする。この急冷はカーボンブラック粒子を冷却し、ガス状流の温度を下げて反応速度を低下させるよう働く。Q は反応領域 4 の始めから急冷ポイント 8 までの距離であり、急冷の位置によって変化する。随意には、急冷は多段式であってもよく、又は反応器のいくつかのポイントで起こってもよい。

10

【 0 0 2 5 】

カーボンブラックを急冷した後、冷却ガス及びカーボンブラックは、該カーボンブラックを回収する任意の通常の冷却及び分離手段へ流れに沿って進む。ガス流からのカーボンブラックの分離は、集塵器、サイクロン分離器、バグフィルター又は当業者に公知の他の手段など、通常的手段によって容易に達成できる。カーボンブラックをガス流から分離した後、随意にはそれを造粒工程にさらす。

20

【 0 0 2 6 】

さらに、本発明のカーボンブラックは、米国特許第 3, 9 2 2, 3 3 5 号明細書に説明されている装置及び手順を用いて製造することができ、該特許はその参照により完全に本明細書に含まれる。

【 0 0 2 7 】

最も好ましいカーボンブラックは、表面上の官能性酸素の量を増加させるよう酸化されたカーボンブラックである。酸化カーボンブラックはその技術分野で周知であり、典型的には、硝酸又はオゾンなどの酸化剤をベースのカーボンブラックと反応させることによって調製される。表面上の官能性の増加は、典型的には pH の減少をもたらす。したがって、酸化カーボンブラックは典型的に酸性である。

30

【 0 0 2 8 】

第 2 の実施態様においては、本発明のコーティング組成物は $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の t -面積を有する修飾炭素生成物を含んで成り、該修飾炭素生成物は少なくとも 1 つの有機基が結合された炭素生成物を含んで成る。好ましくは、該修飾炭素生成物は $350 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の t -面積を有し、より好ましくは t -面積は $350 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。 $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の t -面積を有する任意の修飾炭素生成物が、本発明のコーティング組成物において使用できるが、さらに $60 \sim 150 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ の DBPA 値を有するカーボンブラックが好ましい。さらに $80 \sim 120 \text{ cc} / 100 \text{ g}$ の DBPA 値を有するカーボンブラックが最も好ましい。

40

【 0 0 2 9 】

(例えばポリマー及び有機の)化学基が顔料に結合し、このような基が例えばポリマー、界面活性剤等の吸着基に比べて、顔料の上により安定した基の結合を与えるように、当業者に公知の方法を用いて修飾カーボンブラックが調製される。例えば、本発明の修飾炭素生成物は、米国特許第 5, 5 5 4, 7 3 9 号明細書、同第 5, 8 5 1, 2 8 0 号明細書、同第 6, 0 4 2, 6 4 3 号明細書、同第 5, 7 0 7, 4 3 2 号明細書及び同第 5, 8 3 7, 0 4 5 号明細書、並びに、PCT 公開 WO 9 9 / 2 3 1 7 4 において説明されている方法を用いて調製でき、これらの説明はその参照により完全に本明細書に含まれる。

【 0 0 3 0 】

50

修飾炭素生成物は上記の炭素生成物の何れからも調製できる。好ましくは、該炭素生成物はカーボンブラック又は酸化カーボンブラックの何れかである。

【0031】

結合有機基は、コーティング組成物のビヒクルに用いられる樹脂又はバインダーの種類、並びにコーティングが適用されるべき基材に依存して選択される。このことは、炭素生成物を特定のコーティングの適用に適応させることによってより高い柔軟性を考慮する。

【0032】

1つの実施態様においては、有機基はイオン基、イオン解離性基、又はイオン基とイオン解離性基の混合物を含んで成る。イオン基はアニオン又はカチオンの何れかであり、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 NR'_4^+ 、酢酸塩、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 及び Cl^- などの無機又は有機対イオンを含む、反対の電荷の対イオンと関連しており、式中、 R' は水素、又は置換若しくは非置換のアリール基及び/又はアルキル基などの有機基を表す。イオン解離性基は使用媒体中でイオン基を形成できるものである。したがって、好ましい実施態様においては、有機基は有機イオン基である。有機イオン基は米国特許第5,698,016号明細書に説明されているものを含み、その説明は参照により完全に本明細書に含まれる。

【0033】

負に帯電された有機イオン基は、酸性置換基などのアニオンを形成できるイオン解離性置換基を有する基から生成できるか、又はイオン解離性置換基の塩におけるアニオンであることができる。好ましくは、イオン解離性置換基がアニオンを形成するときには、イオン解離性置換基は11未満の pK_a を有する。さらに、有機イオン基は11未満の pK_a のイオン解離性基を有する化学種、及び11未満の pK_a を有するイオン解離性置換基の塩から生成できる。イオン解離性置換基の pK_a は、酸性置換基だけでなくイオン解離性置換基全体としての pK_a を言う。より好ましくはその pK_a は10未満、最も好ましくは9未満である。

【0034】

イオン基の代表的な例は、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{HPO}_3^-$ 及び $-\text{PO}_3^{2-}$ を含む。イオン解離性基の代表的な例は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 及び $-\text{SO}_2\text{NHCOR}'$ を含み、式中、 R' は水素、又は置換若しくは非置換のアリール基及び/又はアルキル基などの有機基を表す。特に好ましい化学種は $-\text{COO}^-$ 及び $-\text{SO}_3^-$ である。好ましくは、有機イオン基は置換若しくは非置換のカルボキシフェニル基、又は置換若しくは非置換のスルホフェニル基から生成される。具体的な有機イオン基は $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ 及び $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ である。

【0035】

正に帯電された有機イオン基は、炭素生成物に結合しているプロトン化されたアミンから生成できる。好ましくは、アミン置換基を有する有機基は5未満の pK_b である。正電荷の有機イオン基は、四級アンモニウム基($-\text{NR}'_3^+$)及び四級ホスホニウム基($-\text{PR}'_3^+$)であることができ、式中、 R' は水素、又は置換若しくは非置換のアリール基及び/又はアルキル基などの有機基を表す。例えば、アミンはプロトン化されて、酸性媒体中にアンモニウム基を形成できる。四級環状アンモニウムイオン及び四級芳香族アンモニウムイオンはまた有機イオン基としても使用できる。したがって、N-メチル-ピリジルなどのN-置換ピリジニウム種はこの点について使用できる。カチオン有機基の例は、 $-\text{3-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 、 $-\text{3-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+$ 、 $-\text{3-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{H}^+)$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ 及び

10

20

30

40

50

- C₆H₄CH₂CH₂N(CH₃)₃⁺を含むがそれに限定されない。他の置換若しくは非置換のアリーレン基又はヘテロアリーレン基は、上記の構造に示されるC₆H₄基の位置に用いることができる。好ましくは、カチオン有機基は-NR'₃⁺であり、式中、R'はアルキル基又はアリアル基である。別の好ましい基は-C₅H₄N-R'⁺であり、式中、R'はメチル基又はベンジル基などのアルキル基である。

【0036】

イオン又はイオン解離性基を含んで成る結合基は、水性のコーティング組成物にとって最も好ましい。これらの条件のもとで、結合基はビヒクル中において炭素生成物の増した安定性を与えることができる。非水性ビヒクルについては、より有機タイプの結合基が好ましい場合がある。しかしながら上記のように、結合基の選択は溶媒に依存するだけではなく、樹脂又はバインダー並びにコーティング組成物が適用されるべき基材にも依存している。したがって、イオン基又はイオン解離性基が結合された修飾炭素生成物はまた、非水性コーティングの適用においても有用であることができる。さらに、最良の全体的性能を満たすために、炭素生成物上に2種類以上の結合基を有することは同様に本発明の範囲内である。

10

【0037】

修飾炭素生成物上の結合有機基の量は、本発明のコーティング組成物における炭素生成物の所望の分散性を得るよう選択される。一般に結合有機基の量は、顔料の表面積(窒素吸着によって測定される表面積で、特にt-面積法)1m²当たり約0.001~約10.0μmolの有機基である。好ましくは結合有機基の量は約0.1~約5.0μmol/m²、最も好ましくは結合有機基の量は約0.1~約2.7μmol/m²である。結合量は特定の結合基によって変わる場合があり、例えば、結合基のサイズ又はイオン基の官能性に従って調整することができる。

20

【0038】

修飾炭素生成物は、濾過、遠心分離又は2つの方法の組合せによるような洗浄によって精製し、未反応原料、副生成物の塩及び他の反応不純物を除去することができる。生成物はまた例えば蒸発によって分離することもでき、又は当業者に公知の技術を用いて濾過及び乾燥によって回収できる。修飾炭素生成物の分散液をさらに精製又は分級して、製造処理の結果として分散液中に共存することのある、他の不純物及び望ましくない遊離化学種を除去することができる。例えば、修飾炭素生成物の分散液を遠心分離などの分級工程にさらして、約1.0ミクロンの上記サイズを有する粒子を十分に除去することができる。加えて、分散液を精製して、未反応処理剤のような任意の未反応遊離化学種を除去することができる。膜又はイオン交換を用いた限外濾過/ダイアフィルトレーションの公知技術は、分散液を精製して、相当量の遊離イオン化学種及び不要化学種を除去するのに使用できる。さらにまた、対イオンの随意的交換によって、修飾炭素生成物の一部を形成する対イオンは、例えば限外濾過、逆浸透、イオン交換カラム等の公知のイオン交換技術を利用して、(例えば、両親媒性イオンを含む)代替の対イオンで交換又は置換できる。交換できる対イオンの特定の例は、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、酢酸塩及びBr⁻を含むがそれに限定されない。修飾炭素生成物から不純物を除去することによって、本発明のコーティング組成物を用いて製造されるコーティングの特性を改善することもできる。

30

40

【0039】

本発明のコーティング組成物は、当業者に公知の任意の技術を用いて調製できる。したがって、例えば、炭素生成物は高速混合機及び/又は粉碎機において、液体ビヒクル及び他のコーティング成分と組合せることができる。本発明のコーティング組成物に用いられる炭素生成物の量は、結果として得られるコーティングの所望の性能に依存している。一般には、これらのコーティング組成物は炭素生成物などの顔料を約30wt%まで含んで成る。炭素生成物の量は、漆黒度、粘性及び分散安定性などの特性を最適にするよう調整できる。

【0040】

50

本発明のコーティング組成物は、例えば自動車のトップコートなど、さまざまな異なる最終用途の適用に用いられ、改善された全体的な性能特性を有するコーティングを与えることができる。本発明のコーティング組成物に用いられる炭素生成物は高 t - 面積を有し、コーティング組成物に容易に分散され、改善された漆黒度及び青の度合いのコーティングを得ることができる。このことは以下の例によってさらに明確にされるが、この例は単に本発明の例示であることを意図している。

【実施例】

【0041】

以下の例で使用及び試験されるカーボンブラックの特性を下の表1に示す。これらのブラックのそれぞれについて、BET表面積をASTMの手順D-3037に従って測定し、t-面積をASTMの手順D-5816に従って測定し、DBPAをASTMの手順D-2414に従って測定して、硫黄含有量をASTMの手順D-1619に従って測定した。

【0042】

【表1】

表1

炭素生成物*	t-面積 (m ² /g)	BET (m ² /g)	DBPA (cc/100g)	pH	元素分析**
CB-A	364	367	86	8.4	1.85%S
CB-B	408	603	87	2.7	N.T.
ES90B	323	326	103	7.7	1.27%S
M1400	368	560	90	2.2	N.T.
FW200	257	460	150	1.5	N.T.
Ultra 2	356	583	95	1.8	N.T.
Ultra 3	348	583	95	2.6	N.T.

* ES90Bは、キャボットコーポレーションから商業的に入手可能なEmperor (登録商標) S-90B顔料ブラックである。

M1400は、キャボットコーポレーションから商業的に入手可能なMonarch (登録商標) 1400カーボンブラックである。

FW200は、デグッサーヒュルスコーポレーションから商業的に入手可能なColor Black FW200である。

Ultra 2及びUltra 3は、コロンビアンケミカルカンパニーから商業的に入手可能なRaven (登録商標) 5000 Ultra I及びUltra IIIカーボンブラックである。

**元素分析は炭素生成物上の結合基量を測定するのに用いられる (N. T. =処理生成物でない)。

【0043】

[カーボンブラック生成物CB-A及びCB-Bの調製]

CB-Bを米国特許第3,922,335号明細書に説明されているカーボンブラックの製造プロセス及び装置を用いて調製した。この特許はその参照により本明細書に完全に含まれる。米国特許第3,922,335号明細書に示されている一般型の装置が、本発明の図1に概略的に図示されており、以下の変更をして使用した。燃烧領域1の容積は2ft³であった。供給原料注入領域3の長さ(L3)は9インチで、内径(D2)が4.2インチであった。0.016インチ径のオリフィス6枚を横方向に配向して、領域3の円周の周りの単一平面に等角に間隔を置いて配置した。これらを領域3の放出端から上流

に約 4.5 インチのところに配置した。反応領域 4 は 4 フィートの長さ及び 6 インチの内径 (D 3) を有する断熱円筒形トンネルであった。天然ガスを 11.2 K S C F H の速度で装入し、酸化剤の空気を 97.5 K S C F H の速度で装入して、その両方を燃焼領域 1 に装入した。酸化剤の空気は 27% の酸素を含有し、燃焼領域 1 に入る前に華氏約 1000 度まで加熱された。領域 3 を通る燃焼生成ガスの速度は、オリフィス平面で約 マッハ 0.9 と測定された (“マッハ” という用語は絶対速度を音速により除することによって得られる数値比を言う)。液体供給原料を華氏約 350 度に予熱し、約 500 p s i g の供給圧力のもと、1 時間当たり約 68 U S ガロンの全体速度でオリフィスを通して噴射した。

【 0 0 4 4 】

これらの条件のもとで、カーボンブラック生成物を約 170 l b s / h の速度で回収した。プロセス全体の燃焼率は約 60% と測定された。結果として得られたカーボンブラック生成物 C B - B の特性を上表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

カーボンブラック生成物 C B - A は、 $-C_6H_4SO_3Na$ 基が結合された修飾カーボンブラックである。C B - A は、米国特許第 5,554,739 号明細書、同第 5,851,280 号明細書、同第 6,042,643 号明細書、同第 5,707,432 号明細書及び同第 5,837,045 号明細書に説明されている一般的な方法を用いて、カーボンブラック生成物 C B - B から調製した。これらの特許はその参照により本明細書に完全に含まれる。結果として得られたカーボンブラック生成物 C B - A の特性を上表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

[例 1 及び例 2]

コーティング組成物を調製するために以下の一般的な手順に従った。

【 0 0 4 7 】

十分な攪拌を備えた高速の D i s p e r M a t ミキサーにおいて、酢酸ブチル 29.1 g 中に D i s p e r B y k 161 (30%) (B Y K - ケミーから商業的に入手可能なブロックコポリマー分散剤) 65 g を前もって混合することによりミルベースを調製した。そのミルベースに所望の炭素生成物 C B - A 又は C B - B を 20 g 添加し、2000 r p m で 2 分間とした。最後に、S e t a l u x 27 - 1597 (80%) (アクゾ・ノベルから入手可能なハイソリッドアクリル樹脂) 80 g をこの混合物に添加して、4000 r p m で 10 分間とした。次いで、ケイ酸ジルコニウムのビーズ (0.6 ~ 0.8 mm) を用いて、室温で 20 分間、10.8 m / s の先端速度で混合物を E i g e r ミルによって再循環した。

【 0 0 4 8 】

このミルベースを含有する塗料調合物は、十分な攪拌を備えた容器において、すべてのミルベースを 580 g の S e t a l u x 27 - 1597 及び 220 g の C y m e l 202 (サイテックインダストリーズから商業的に入手可能なアミド樹脂) と混合することによって調製した。粘性は、# 4 フォードカップを通して 30 秒の流れを得るよう (シェルから入手可能な) A r o m a t i c 100 を用いて調節した。

【 0 0 4 9 】

ベースコートは、冷間圧延鋼の上にこの塗料調合物をスプレーし、室温で 20 分間フラッシュ乾燥して、華氏 300 度で 20 分間強制乾燥することによって調製した。コーティングの特性を測定して、それを下表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

ベースコート / クリアコートはまた、冷間圧延鋼の上にこの塗料調合物をスプレーし、室温で 10 分間フラッシュ乾燥することによって調製した。次いで、アクリル系クリアコートはこのベースコート上にスプレーし、室温でさらに 20 分間空気乾燥させ、最後に、華氏 300 度で 20 分間強制乾燥させた。このベースコート / クリアコートの特性を測定して、それを下表 3 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

[比較例 1 ~ 5]

さらに、表 1 の炭素生成物を用いて比較例 1 ~ 5 を調製するために、例 1 及び例 2 のコーティング組成物を調製するのに用いた手順に従った。その結果も同様に下の表 2 及び表 3 に示す。

【 0 0 5 2 】

【 表 2 】

表 2

例 #	例 1	例 2	比較 1	比較 2	比較 3	比較 4	比較 5
炭素生成物	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
DFT (ミル)*	1	1	1	1	1	1	1
L	0.93	1.26	0.97	1.24	1.51	1.20	1.28
a	-0.26	-0.20	-0.26	-0.19	-0.23	-0.25	-0.22
b	-0.15	-0.06	-0.10	-0.25	-0.10	-0.16	-0.19
Mc	306	288	302	293	281	293	290
光沢 (20度)	86	86	86	86	86	83	86
光沢 (60度)	92	92	92	92	92	91	92

*フィルム厚さは近似である。

【 0 0 5 3 】

ハンター色彩計を L (漆黒度)、a (赤の度合い) 及び b (青の度合い) の値を測定するのに用いた。より低い L 値はより高レベルの漆黒度を意味し、一方で、a 値が b に対して負になるにつれて、青の度合いが強くなる。Mc は L、a 及び b から算出できる色依存性ブラック値 (color-dependent black value) である。より高い Mc 値も同様により高レベルの漆黒度を示す。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

【表 3】

表 3

例 #	例 1	例 2	比較 1	比較 2	比較 3	比較 4	比較 5
炭素生成物	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
ベースコートDFT (ミル)*	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ベース/クリア コートDFT (ミル)*	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
L	0.45	0.67	0.52	0.69	1.16	0.54	0.73
a	-0.27	-0.19	-0.24	-0.39	-0.42	-0.17	-0.38
b	-0.12	-0.01	-0.19	-0.17	0.19	-0.26	-0.03
Mc	343	316	337	324	289	336	316
光沢 (20度)	90	90	90	90	90	90	91
光沢 (60度)	95	95	95	95	95	95	95

*フィルム厚さは近似である。

【 0 0 5 5 】

上の表 2 及び表 3 に記載される結果から理解できるように、高 t - 面積のブラックを含むコーティングは、より低い t - 面積のブラックを含むコーティングと同様の結果を与えた。例えば、例 1 のコーティングは比較例 1 と類似の L、a、b、Mc 及び光沢の値を与え、例 2 は比較例 2 ~ 5 と類似の結果を与えた。

【 0 0 5 6 】

上の例においては、分散剤の含量が最適ではなかったことに注意することが重要である。配合者は、典型的には顔料の表面積（例えば、顔料の t - 面積）に基づいて顔料の分散必要量を算出する。例 1 及び例 2 においては、CB - A 及び CB - B に用いられた分散剤の含量は、比較例 1 ~ 5 と同じであった。しかしながら、当業者は、比較例のブラックに比べてこれら高 t - 面積のブラックが、同じ分散剤の要件に達するのにより多くの分散剤を必要とすると思われる。下の表 4 は、使用した分散剤の活性含量がブラックの表面積に基づいていることを示している。FW - 200 と比較すると、比較例 3 よりも例 1 及び例 2 において、平方メートル当たり少ない分散剤が用いられたことを知ることができる。したがって、比較例 3 で用いられた所望のレベルに達するには、例 1 及び例 2 において追加の分散剤を必要とする。必要な追加の分散剤はまた、FW - 200 と同じ分散剤のレベルを得るために必要とされる、結果としての全分散剤含量とともに表 4 に示される。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

例 #	例 1	例 2	比較 1	比較 2	比較 3	比較 4	比較 5
炭素生成物	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
炭素生成物の量 (g)	20	20	20	20	20	20	20
全分散剤の量 (g)	65	65	65	65	65	65	65
活性分散剤の量 (g)*	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
分散剤の分布 (mg/m ²)**	2.68	2.39	3.02	2.65	3.79	2.74	2.80
追加分散剤 (mg/m ²)	1.11	1.40	0.77	1.14	0	1.05	0.99
必要とされる実 際の活性分散剤 (g)	27.6	31.0	24.5	27.9	19.5	27.0	26.4
必要とされる実 際の全分散剤 (g)	92.0	103.3	81.7	93.0	65.0	90.0	88.0

* 分散剤は30wt%の活性成分を含む。

** 炭素生成物 1 g 当たりの活性分散剤量を t - 面積で除して算出される。

【 0 0 5 8 】

これらの分散剤含量が上記のコーティングを調製するのに用いられた場合（即ち、分散剤含量が用いられる特定のカーボンブラックについて最適であった場合）、高 t - 面積のブラックを含むコーティングは、改善された漆黒度とより強い青の基調色を有するよう示されるであろうと理解される。例 1 及び例 2 について結果として得られる M c 値は、少なくとも 10 の位の数以上増加し、それによって向上した漆黒度を有するコーティング組成物になると期待される。

【 0 0 5 9 】

結果として、本明細書で説明される炭素生成物を含むコーティング組成物は、さまざまなコーティング用途において高い着色性能、並びに良好な機械的及び適用特性を提供することが見出された。

【 0 0 6 0 】

本発明の好ましい実施態様の上記説明は、解説及び説明のために提供された。それは完全であること、又は開示されたまさにその形態に本発明を限定することを意図するものではない。改良及び変形は上記の技術を考慮して可能であり、又は本発明の実践から得ることができる。実施態様は、当業者がさまざまな実施態様において、及び意図される特定の使用に適するようさまざまな改良をして本発明を利用できるようにするために、本発明の原理及びその実用的な適用を説明するよう選択かつ説明された。本発明の範囲は、特許請求の範囲及びそれと同等なものによって規定されることを意図している。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 1 】

【 図 1 】 本発明のコーティング組成物に有用な高 t - 面積のカーボンブラックを製造する

10

20

30

40

50

ために使用できる、一種の反応器の部分概略図である。

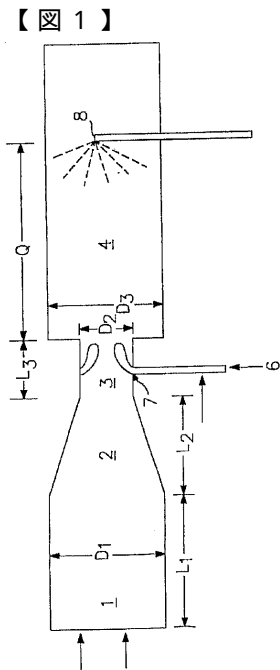


FIG. 1

フロントページの続き

- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 ニュイエン, ラング エイチ.
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01852, ローウェル, ステイト ストリート 25
- (72)発明者 マクエルウェイン, トーマス イー.
アメリカ合衆国, テキサス 79065, パンパ, チェスナット ドライブ 2611
- (72)発明者 シールズ, サミュエル エヌ.ジュニア.
アメリカ合衆国, テキサス 79065, パンパ, エバーグリーン ストリート 2327
- (72)発明者 ネイゲル, ジョン エフ.
アメリカ合衆国, イリノイ 61822-9293, シャンペイン, ブラックホーク ポイント
2302
- (72)発明者 スミス, デイビッド ディー.
アメリカ合衆国, テキサス 79065, パンパ, チェスナット ドライブ 2629
- (72)発明者 メナシ, ジャミール
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02420, レキシントン, グリーソン ロード 68

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開昭50-119788(JP, A)
特表平10-510863(JP, A)
特表平10-510864(JP, A)
特開平11-335584(JP, A)
特表2000-512329(JP, A)
特表2000-512670(JP, A)
特表2001-521972(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D