[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09C 1/56 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811982.7

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100378180C

[22] 申请日 2002.4.23 [21] 申请号 02811982.7

[30] 优先权

[32] 2001. 4.27 [33] US [31] 09/844,940

[86] 国际申请 PCT/US2002/012812 2002.4.23

[87] 国际公布 WO2002/088258 英 2002.11.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.15

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 兰·H·古延

托马斯·E·麦克埃尔韦恩

小塞缪尔·N·希尔兹

约翰·F·内格尔

戴维·D·史密斯 詹米尔·梅纳什

[56] 参考文献

US5749950A 1998.5.12

CN1227584A 1999.9.1

CN1275150A 2000.11.29

审查员 刘元霞

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

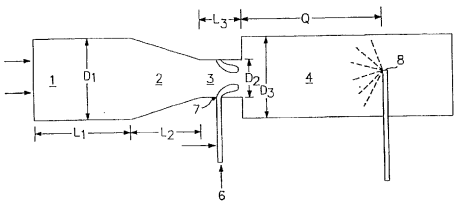
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含有大 T－面积碳制品的涂料组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种含有液体漆料及 t－面积大于或等于 400m^2/g 的碳制品的涂料组合物。另外，本发明还公开了一种含有液体漆料及 t－面积大于或等于 350m^2/g 的改性碳制品的涂料组合物，其中所述改性碳制品包括附着有至少一个有机基团的碳制品。



1. 一种含有液体漆料及t-面积大于或等于400m^2/g的碳制品的涂料组合物。

2. 权利要求 1 的涂料组合物，其中该液体漆料为水性漆料。

3. 权利要求 1 的涂料组合物，其中该液体漆料为非水性漆料。

4. 权利要求 1 的涂料组合物，其中该碳制品为炭黑。

5. 权利要求 1 的涂料组合物，其中该碳制品的 t-面积为 400~600m^2/g。

6. 权利要求 5 的涂料组合物，其中该碳制品的 t-面积为 400~500m^2/g。

7. 权利要求 1 的涂料组合物，其中该碳制品还具有 60~150cc/100g 的 DBPA。

8. 权利要求 7 的涂料组合物，其中该碳制品还具有 80~120cc/100g 的 DBPA。

9. 权利要求 1 的涂料组合物，其中该碳制品为氧化炭黑。

10. 一种含有液体漆料及 t-面积大于或等于 350m^2/g 的改性碳制品的涂料组合物，其中该改性碳制品包括附着有至少一个有机基团的碳制品。

11. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该液体漆料为水性漆料。

12. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该液体漆料为非水性漆料。

13. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该碳制品为炭黑。

14. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该碳制品的 t-面积为 350~600m^2/g。

15. 权利要求 14 的涂料组合物，其中该碳制品的 t-面积为 350~500m^2/g。

16. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该碳制品还具有 60~150cc/100g 的 DBPA。

17. 权利要求 16 的涂料组合物，其中该碳制品还具有 80~120cc/100g 的 DBPA。

18. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该碳制品为氧化炭黑。

19. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该有机基团包含至少一个离子基，至少一个可电离的基团，或者至少一个离子基与至少一个可电离的基团的混合物。

20. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该有机基团包含至少一个磺酸盐或至少一个羧酸盐基团。

21. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该有机基团为磺苯基基团。

22. 权利要求 10 的涂料组合物，其中该有机基团的量，按所述碳制品的 t-面积计，为 0.1~5.0 微摩尔/m^2 的所用碳制品。

23. 权利要求 22 的涂料组合物，其中该有机基团的量，按所述碳制品的 t-面积计，为 0.1~2.7 微摩尔/m^2 的所用碳制品。

含有大 T-面积碳制品的涂料组合物

技术领域

本发明涉及一种含有液体漆料及具有大于或等于 400m^2/g 的 t-面积的碳制品的涂料组合物。本发明进一步涉及一种含有液体漆料及具有大于或等于 350m^2/g 的 t-面积的改性碳制品的涂料组合物。

背景技术

涂料组合物用于多种表面的装饰、防护及功能处理。这些表面包括线圈、金属、仪表、家具、硬质纤维板、木材和胶合板、船舶、维护表面、汽车、罐头和纸板。某些涂料如海底管线上的那些涂料是用于防护目的的。其他诸如汽车外部涂料起到装饰和防护的双重目的。另一些涂料提供对船甲板或轿车座位的摩擦控制。某些涂料控制污染船底，其他涂料保护罐头中的食物和饮料。硅片、印刷电路板、输送信号的导波纤维上的涂料，以及录像带和计算机磁盘上的磁性涂料属于涂料在所谓高科技上的应用。

表面涂料组合物通常或多或少地为三种基本成分的粘性液体：成膜物质或该物质的混合物称为粘合剂，颜料或颜料的混合物，以及挥发性液体。粘合剂与挥发性液体的混合物称为漆料。漆料可为溶液形式或细粘合剂颗粒在非溶剂中的分散体。颜料为分散于漆料中的并在最终薄膜中分布于整个粘合剂中的微细不溶性固体颗粒。表面活性剂也可被加入并代表性地用作颜料分散剂。水性涂料组合物的成分及制备方法进一步公开于“聚合物、科学和工程简明大全”，p160~171(1990)中，这里作为参考引入。

涂料组合物中的颜料提供不透明性及色彩。颜料的用量和类型控制着某些特性如最终薄膜的光泽度并对其机械性能产生重要影响。一些颜料甚至抑制侵蚀。而且，颜料影响涂料的粘度并提高其使用性能。碳制品和，特别是，炭黑，是涂料应用中使用的普通颜料。

涂料组合物中碳制品的一个重要的可变性能是由表面积决定的。在该技术中已知，涂料组合物中碳制品的表面积越大，最终涂料的色彩性能越好(见，例如，卡伯特公司技术报告 S-140 题目为“Black Pearls® 1400, Monarch®

1400: Superior High Color Carbon Blacks”)。表面积，其相反地涉及颗粒尺寸，已知会影响某些性能如光泽度、黑度和蓝色调。

表面积有几种不同的测量方法。一种普遍的技术是测量可被吸收到碳表面上的探针材料的用量。典型的探针分子为氮(已知的 BET 方法)，碘，和十六烷基三甲基色氨酸铵溴化物(CTAB)。

不同的探针分子得到不同的表面积值并能反映出碳表面的不同方面。例如，CTAB 和碘表面是由碳表面的化学性决定的。相同颗粒尺寸的两种炭黑如果它们的表面化学性不同的话可以具有非常不同的 CTAB 和碘值。同样地，BET 表面积是由颜料的多孔性决定的。炭表面通常有孔。因此一种颜料的整个表面积(通过 BET 方法测量的)为其内表面积(从孔内)和其外表面之和。这样，两种颜料由于其孔隙率而其具有非常不同的 BET 表面积，也可具有相同的颗粒尺寸。t-表面(也称作统计厚度表面积，或 STSA)仅仅是碳制品的外表面积测量值，并通过从 BET 值中减去孔隙率值进行计算。结果，碳制品的 t-面积总是小于 BET 值。

如上所述，涂料供应商的一个目的是提供一种具有最佳全面色彩性能的涂料。通常，较小颗粒的颜料能够理想地得到这些效果。然而，较小颗粒尺寸(较大表面积)的颜料也会导致涂料组合物粘度的提高。而且，可能更重要地是，颜料的颗粒尺寸和表面积会影响其在涂料组合物中的可分散性。在生产涂料时，理想的是以某种方式分散颜料以获得一种稳定的分散，即使不是全部，大部分的颜料颗粒也分散到了各个颗粒中。颜料分散的机理包括润湿、分离和稳定。已知颜料的表面积越大，颜料的润湿以及在用于涂料组合物的漆料中的分散就会越困难。较差的颜料分散会导致涂料性能的恶化。分散稳定性也会受到损害。大表面积的颜料经常需要高能加工方法(例如研磨)来获得稳定的分散以及较好的色彩性能。由于这些原因，商业上可用的用于高色彩涂料应用的颜料被设计为在表面积、分散质量以及稳定性方面提供最佳折衷性。

一种制备具有改良特性的涂料组合物的方法在美国专利号 5,672,198 和 5,713,988 中有所描述，它们一并全部作为参考引入，其公开了水性及非水性油墨和含有改性碳制品(具有附着的有机基团)的涂料。而前述组合物可生产出优质涂料，其保持了对于具有高色彩性能和良好的全面应用及机械性能的改良组合物的需要。

附图说明

图 1 是一种类型的反应器的部分示意图，它可以用于生产在本发明的涂料组合物中使用的大 t-面积碳制品。

发明内容

本发明涉及一种含有液体漆料及 t-面积大于或等于 400m^2/g 的碳制品的涂料组合物。该液体漆料可为水性或非水性漆料。

本发明还涉及一种含有液体漆料及 t-面积大于或等于 350m^2/g 的改性碳制品的涂料组合物，其中该改性碳制品包括附着有至少一个机基团的碳制品。该液体漆料可为水性或非水性液体漆料。

应当理解，前面的概述和下面的详述只是示例性和解释性的，其目的是为所要求的本发明提供进一步的说明。

具体实施方式

本发明涉及一种含有液体漆料及具有特殊 t-面积碳制品的涂料组合物。

大体上，如前所述，一种涂料组合物含有一种分散在溶剂中的颜料和粘合剂或树脂(漆料)。用于本发明的涂料组合物的漆料可以为水性漆料或非水性漆料。这样，最终得到的组合物可以为水性涂料组合物或非水性涂料组合物。

该漆料的组合物可以根据最终涂料的状态及需要而变化。例如，树脂的含量可以在大约 70~100%之间变化。用于本发明的水性及非水性涂料组合物的树脂或粘合剂的实例包括，但不局限于，丙烯酸、醇酸、聚氨酯、环氧和纤维素树脂。溶剂含量可在大约 0~80%之间变化。非水性溶剂的实例包括芳烃、脂肪族烃、醇、多元醇、酮、酯等等。

漆料也可以含有任意添加剂用来提高某些性能，例如粘度、流平性和干燥时间。实例包括助溶剂(特别是，水性涂料的水溶性溶剂)、表面活性剂、和填料例如粘土、滑石、二氧化硅和碳酸盐。另外，也可以加入助流剂、流平助剂以及杀生物剂。

在一个实施例中，本发明的涂料组合物含有一种具有大于或等于 400m^2/g 的 t-面积的碳制品。如前所述，t-面积(也称之为统计厚度表面积，

或 STSA)是使用氮作为探针材料所测量的碳制品的外表面积。因此，t-面积是 BET 表面积减去孔隙率。优选地，本发明的涂料组合物的碳制品具有的 t-面积在 400~600m^2/g 之间，更优选在 400~500m^2/g 之间。

尽管任何具有大于或等于 400m^2/g 的 t-面积的碳制品都可用于本发明的涂料组合物中，但是优选使用那些进一步具有规定 DBPA(邻苯二甲酸二丁酯吸收)值的碳制品。DBPA 是对碳制品结构或分支的测量值。结构越大，通常，碳制品的可分散性就越好。然而，结构越大，涂料组合物的粘度也就越高。而且，较大的结构通常导致较差的色彩性能-较差的光泽度及黑度。因此，优选用于本发明涂料组合物中的碳制品具有的 DBPA 值在 60~150cc/100g 之间。更优选在 80~120cc/100g 之间。

适用的碳制品的实例包括，但不局限于，石墨、炭黑、玻璃碳、碳纤维、活性炭和活性碳。碳可以为结晶的或无定形的。优选上述的精细分割形态；而且，也可以使用不同碳的混合物。这些碳制品中，优选炭黑。

用于本发明的涂料组合物的炭黑可以在本领域技术人员已知的熔炉型的反应器中生产，优选在如图 1 所示的熔炉反应器中生产。该熔炉反应器的燃烧区域 1 长度为 L1 直径为 D1，聚集区域 2 长度为 L2，原料注射区域 3 长度为 L3 其有限直径为 D2，反应区域 4 直径为 D3。

为了在上述反应器中生产炭黑，通过将液态或气态燃料与适宜的氧化剂气流例如空气、氧气或空气与氧气的混合气在燃烧区域 1 中接触产生热燃烧气体。为了产生热燃烧气体，在燃烧区域 1 中适用于与氧化剂气流接触的燃料中，包括任何易燃气体、水蒸汽或液态气流例如天然气、氢、甲烷、乙炔、醇或煤油。然而，通常优选地，使用具有高容量含碳成分的燃料，特别是烃。空气与燃料的比例根据应用燃料的类型而变化。当天然气用于生产本发明的炭黑时，空气与燃料的比例可从大约 10:1 至 1000:1。为了促进热燃烧气体的产生，氧化剂气流可以预热。

热燃烧气流从区域 1 和 2 向下流动到区域 3 和 4。热燃烧气体的流动方向如图 1 箭头所示。碳制品原料 6 在点 7 处被引入到原料注射区域 3 中。通过为气流中油的最佳分布所设计的喷嘴或小孔将原料注射到气流中。该喷嘴可以为单或双流体的。双流体喷嘴可以用蒸汽或空气将燃料喷成雾状。单流体喷嘴可以被压力雾化或者原料可以被直接注射到气流中。在后一种情况下，雾化是在气流的压力下发生的。

炭黑可以通过任何液态或气态烃的高温分解或部分燃烧产生。优选的炭黑原料包括炼油厂来源例如催化裂化作用产生的澄清油，以及焦化作用和石蜡制造过程产生的副产品。最优选低硫含量的原料，其易于在涂料组合物中生产出较高纯度及光泽度的炭黑。

产生炭黑的原料和热燃烧气体的混合物向下流动穿过区域3和4。在反应器的反应区域部分，原料热解成炭黑。反应在反应器的淬火区域停止。淬火8位于反应区域的下游并将淬火流体，通常是水喷射到新形成的炭黑颗粒流中。淬火是为了冷却炭黑颗粒并降低气流温度和反应速度。Q是从反应区域4到淬火点8的距离，根据淬火位置的不同而变化。理想地，淬火可以在反应器的几个点进行或发生。

在炭黑被淬火后，冷却的气体和炭黑向下进入到任意传统的冷却和分离装置中由此回收炭黑。通过传统方法例如沉淀剂、旋风分离器、袋式滤器或其它对于本领域熟练人员来说已知的方法能够较容易地从气流中分离炭黑。在炭黑从气流中分离出来后，可选择加入一个制粒过程的步骤。

本发明的炭黑也可以使用在美国专利号3,922,335中描述的装置和程序生产，一并全部在此作为参考引入。

最优选的炭黑是已经被氧化了的炭黑，目的是提高表面上氧官能的量。氧化炭黑为本领域所熟知并典型地是通过氧化剂例如硝酸或臭氧与基础炭黑的反应而制备的。表面官能性的提高明显降低了pH值。这样，氧化炭黑一般为酸性。

在第二个实施例中，本发明的涂料组合物含有具有大于或等于350m^2/g的t-面积的改性碳制品，其中改性碳制品含有一种具有至少一个附着有机基团的碳制品。优选地，改性碳制品具有的t-面积在350~600m^2/g之间，更优选在350~500m^2/g之间。当具有的t-面积大于或等于350m^2/g的任意改性碳制品被用于本发明的涂料组合物中时，优选那些DBPA值在60~150cc/100g之间的。最优选那些DBPA值在80~120cc/100g之间的碳制品。

改性碳制品是通过使用本领域熟练人员已知的方法制备的，例如将化学基团(举例来说，聚合的和有机的)附着到颜料上，该基团与吸附基团例如聚合体、表面活性剂等等相比提供一种更稳定的从基团到颜料的附着。例如，本发明的改性碳制品可以使用在美国专利号5,554,739，5,851,280，6,042,643，5,707,432和5,837,045以及PCT公开号WO 99/23174中描述的方法制备，它

们的说明书一并全部在此作为参考引入。

改性碳制品可以从上述任意碳制品中制备。优选地，碳制品为炭黑或氧化炭黑。

附着有机基团的选择依赖于在涂料组合物的漆料中使用的树脂或粘合剂的类型以及涂料所应用的衬底。这为碳制品适应于特殊的涂料应用提供了更大的灵活性。

在一个实施例中，有机基团包含一个离子基、一个可电离的基团或其混合物。离子基为阴离子或阳离子并结合一个带相反电荷的离子包括无机或有机离子例如 Na^+、K^+、Li^+、NH_4^+、$NR'_4{}^+$醋酸盐、NO_3^-、SO_4^{-2}、OH^-和 Cl^-，其中 R′代表氢或有机基团例如取代或未取代的芳基和/或烷基基团。一个可电离的基团团是一个能够在使用介质中形成离子基的基团。这样，在一个优选实施例中，有机基团是一个有机离子基。有机离子基包括在美国专利号 5,698,016 中描述的那些，其说明书一并全部在此作为参考引入。

负电性的有机离子基可以从具有能够形成阴离子的可电离的取代物，例如酸性取代物中产生，或者可以是电离的取代物的盐中的阴离子。优选地，当可电离的取代物形成一个阴离子时，可电离的取代物具有的 pKa 值小于 11。有机离子基可进一步从具有 pKa 值小于 11 的可电离基团和 pKa 值小于 11 的可电离的取代物的盐中产生。可电离的取代物的 pKa 值是指以可电离的取代物作为一个整体的 pKa 值，而不仅指酸性取代物。更优选地，pKa 值小于 10，最优选小于 9。

离子基的典型实例包括-COO^-、-SO_3^-、-HPO_3^-和-PO_3^{-2}。可电离的基团的典型实例包括-COOH、-SO_3H、-PO_3H_2、-SO_2NH_2和-SO_2NHCOR'，其中 R′代表氢或有机基团例如取代或未取代的芳基和/或烷基基团。特别优选-COO^-和-SO_3^-。优选地，有机离子基是从取代或未取代的羧苯基或取代或未取代的磺苯基中产生的。特别的有机离子基是-$C_6H_4CO^-$和-$C_6H_4SO_3^-$。

正极性的有机离子基可以从附着在碳制品上的质子化胺中产生。优选地，具有胺取代物的有机基团的 pKb 值小于 5。正极性的有机离子基可以为季氨基团($NR'_3{}^+$)和季膦基团(-$PR'_3{}^+$)，其中 R′代表氢或有机基团例如取代或未取代的芳基和/或烷基基团。例如，胺可以为质子化了的以在酸性介质中形成铵基。季铵化了的环铵离子和季铵化的芳香铵离子都可以作为有机离子基使用。这样，N-取代的吡啶类，例如 N-甲基-吡啶基，可以在这方面使用。

阳离子有机基团的实例包括，但不局限于，-3-$C_5H_4N(C_2H_5)^+$、-3-$C_5H_4N(CH_3)^+$、-3-$C_5H_4N(CH_2C_6H_5)^+$、-$C_6H_4(NC_5H_5^+)$、-$C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$、-$C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$、-$C_6H_4SO_2NH(C_4H_3N_2H^+)$、-$C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$、-$C_6H_4NH_3^+$、-$C_6H_4NH_2(CH_3)^+$、-$C_6H_4NH(CH_3)_2^+$、-$C_6H_4N(CH_3)_3^+$、-$C_6H_4CH_2NH_3^+$、-$C_6H_4CH_2NH_2(CH_3)^+$、-$C_6H_4CH_2NH(CH_3)_2^+$、-$C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$、-$C_6H_4CH_2CH_2NH_3^+$、-$C_6H_4CH_2CH_2NH_2(CH_3)^+$、-$C_6H_4CH_2CH_2NH(CH_3)_2^+$和-$C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$。其它的取代或未取代的芳香或杂芳香基团可以用来代替上述结构中的 C_6H_4 基团。优选地，阳离子有机基团为-NR'_3^+，其中 R′为一个烷基或芳基基团。另一种优选基团为-C_5H_4N-R′$^+$，其中 R′为一个烷基基团例如甲基或苯甲基基团。

含有离子或可电离基团的附着基团最优选用于水性涂料组合物。在这些情况下，附着基团能够在漆料中提供碳制品的提高了的稳定性。对于非水性漆料来说，更优选有机类的附着基团。然而，如上所述，附着基团的选择不仅依赖于溶剂还依赖于树脂或粘合剂以及涂料所应用的衬底。这样，具有附着离子或可电离基团的改性碳制品在非水性涂料应用中也可以使用。而且，具有多于一种类型的附着基团以提供最佳的全面性能的碳制品也是在本发明的范围之内的。

选择改性碳制品上附着有机基团数量是为了在本发明的涂料组合物中获得碳制品的最佳可分散性。通常，附着有机基团的数量大约为每平方米颜料的表面积(表面积是通过氮吸附测量的，特别是 t-面积方法)0.001~10.0 微摩尔有机基团。优选地，附着有机基团的数量是在每平方米大约 0.1~5.0 微摩尔之间，最优选在每平方米大约 0.1~2.7 微摩尔之间。附着基团的数量可以根据特殊的附着基团变化，并根据例如，附着基团的大小或离子基的功能性来调整。

改性碳制品可以通过洗涤来提纯，例如通过过滤、离心分离或两种方法的结合，来除去未反应的原料、副产品盐和其它反应杂质。产物也可以被离析例如通过蒸发，或通过使用本领域熟练人员已知的技术来过滤和干燥而回收。改性碳制品的分散可以被进一步提纯或分类以除去能够在加工过程结果的分散体中共存的杂质和其它不希望有的游离类。例如，改性碳制品的分散体可以经过一个分类步骤，例如离心分离，来基本上除去尺寸大约 1.0 微米

的颗粒。另外，分散体可以被提纯以除去任何不想要的游离类，例如未反应的处理剂。已知的超滤/完全过滤技术使用一种膜或离子交换来提纯分散体并除去全部游离离子和非所需类。一个可选择的相反电荷离子(其形成改性碳制品的一部分)，也可利用已知的离子交换技术例如超滤、反渗透、离子交换柱等，被另一相反电荷(包括，举例来说，两性离子)的离子交换或取代。能够被交换的带相反电荷的离子的特殊实例包括，但不局限于，Na^+、K^+、Li^+、NH_4^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、NO_3^-、NO_2^-、醋酸盐和Br^-。从改性碳制品中清除杂质也可以提高使用本发明的涂料组合物生产的涂料的性能。

本发明的涂料组合物可以使用本领域熟练人员已知的任何技术来制备。这样，例如，碳制品可以在一个高速混合器和/或研磨机中与液体漆料及其它涂料成分混合。在本发明的涂料组合物中使用的碳制品的用量依赖于所需的最终涂料的性能。通常，这些涂料组合物含有重量上高达大约30%的颜料，例如碳制品。碳制品的用量可以调整以使某些性能如光泽度、粘度和分散稳定性达到最优化。

本发明的涂料组合物可以用于各种不同的最终用途的应用，例如，汽车面漆，以提供全面改进了特性的涂料。本发明的涂料组合物中使用的碳制品具有高t-面积，它能够较容易地分散在涂料组合物中来获得具有改进了光泽度和蓝色调的涂料。通过以下实施例进一步加以阐明，这些实施例完全是本发明的示范性例子。

实施例

在以下实施例中使用并测试的炭黑的性能如表1所示。对于这些炭黑中的每一个来说，BET表面积是按照ASTM程序D-3037测量的，t-面积是按照ASTM程序D-5816测量的，DBPA是按照ASTM程序D-2414测量的，含硫量是按照ASTM程序D-1619测量的。

表1

碳制品*	t-面积(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.
Ultra2	356	583	95	1.8	N.T.
Ultra3	348	583	95	2.6	N.T.

* ES90B 是 Cabot 公司的商品 Emperor®S-90B 颜料黑。

M1400 是 Cabot 公司的商品 Monarch®1400 炭黑。

FW200 是 Degussa-Huls 公司的商品炭黑 FW200。

Ultra2 和 Ultra3 是哥伦比亚化学公司的商品 Raven®5000 Ultra II和 UltraIII炭黑。

** 元素分析是用来测量碳制品上附着基团的数量(N.T.=非处理产品)。

碳制品 CB-A 和 CB-B 的制备

CB-B 是使用如美国专利号 3,922,335 描述的炭黑生产方法和装置来制备的，此处引入作为参考。在美国专利号 3,922,335 中所示的普通类型的装置在本发明的图 1 中有示意性地描述并在使用时作了以下修改。燃烧区域 1 的容积为 $2ft^3$。原料喷射区域 3 的长度(L3)为 9 英寸并具有 4.2 英寸的内径(D2)。六个 0.016 英寸直径的小孔在区域 3 圆周的一个单一平面内横向排列并等角隔开。它们位于区域 3 出口端上方 4.5 英寸的地方。反应区域 4 是一个具有 4ft 长度和 6 英寸内径(D3)的隔热圆柱型管道。天然气以 11.2 KSCFH 的速度充入，氧化剂空气以 97.5KSCFH 的速度充入，均被充入到燃烧区域 1 中。氧化剂空气包含 27%的氧气并在进入燃烧区域 1 之前被加热到大约 1000°F。通过区域 3 的燃烧产物气体的速度在小孔的平面内被设定在大约 Mach 0.9(术语 “Mach” 是指实际速度与音速之比值，马赫数)。液体原料被预热到大约 350°F 在大约 500p.s.i.g 的供给压力下以大约每小时 68 U.S.加仑的全速度被喷射穿过小孔。

在这些情况下，炭黑产品以大约 170 lbs/hr 的速度被收集。加工过程中全燃烧的百分比被测定为 60%。得到的炭黑产品 CB-B 的特性如上表 1 所示。

炭黑产品 CB-A 是具有附着-$C_6H_4SO_3Na$ 基团的改性炭黑。CB-A 使用如美国专利号 5,554,739、5,851,280、6,042,643、5,707,432 和 5,837,045 中描述的一般方法从炭黑产品 CB-B 中制备，此处引入作为参考。得到的炭黑产品 CB-A 的特性如上表 1 所示。

实施例 1 和 2

下面是制备涂料组合物的通用方法。

在具有良好搅拌的高速 DisperMat 混合器中，将 65g 的

DisperByk161(30%)(购自 BYK-Chemie 的嵌段共聚分散剂)预混于 29.1g 的乙酸丁酯中，以制备研磨基料。以 2000rpm 加入 20g 所需碳制品 2 分钟，CB-A 或 CB-B。最后，以 4000rpm 加入 80g 的 Setalux27-1597(80%)(购自 Akzo Nobel 的高固态丙烯酸)至此混合物中 10 分钟。然后使用锆硅酸盐珠(0.6~0.8mm)在室温下将混合物以 10.8m/s 的端速重复通过一个 Eiger 研磨机 20 分钟。

含有这种研磨基料的涂料配方是通过将全部研磨基料与 580g 的 Setalux27-1597 和 220g 的 Cymel202(购自 Cytec Industries 的氨基树脂)在搅拌良好的容器中混合而制备的。使用 Aromatic100(购自 Shell)来调节粘度以获得在 30 秒内流入一个#4 Ford cup。

通过将这种涂料配方喷射在冷轧钢上，在室温下急骤干燥 20 分钟，并在 300°F 强制干燥 20 分钟来制备头道底漆。测试涂料的性能并示于如下表 2。

也可以通过将这种涂料配方喷射在冷轧钢上并在室温下急骤干燥 10 分钟来制备头道底漆/清漆。然后将丙烯酸清漆喷射在头道底漆上，在室温下再风干 20 分钟，并最后在 300°F 强制干燥 30 分钟。测试这种头道底漆/清漆的性能并示于如下表 3。

对比例 1-5

制备实施例 1 和 2 的涂料组合物的过程也用来制备对比例 1-5，使用表 1 的碳制品。结果同样显示在下表 2 和表 3 中。

表 2

实施例#	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
碳制品	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
DFT(mils)*	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
光泽度 (20deg)	86	86	86	86	86	83	86
光泽度 (60deg)	92	92	92	92	92	91	92

*薄膜厚度为近似值

使用 Hunter 色彩仪测量 L(黑度)、a(红色调)和 b(蓝色调)的值。L 值越低，意味着黑度级别越高，而 b 的负值越大，蓝色调越好，。Mc 是随色彩而变的黑值，可由 L、a 和 b 计算。较高的 Mc 值也意味着黑度级别越高。

表 3

实施例#	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
碳制品	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
头道底漆 DFT(mils)*	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
头道底漆/清漆 DFT(mils)*	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
光泽度 (20deg)	90	90	90	90	90	90	91
光泽度 (60deg)	95	95	95	95	95	95	95

*薄膜厚度为近似值

从上表 2 和表 3 列出的结果可以看出，含有大 t-面积黑的涂料是可以同含有小 t-面积黑的涂料相比较的。例如，实施例 1 的涂料同对比例 1 有近似的 L、a、b、Mc 和光泽度值，而实施例 2 同对比例 2-5 有近似的结果。

提出很重要的一点，在上述实施例中，分散剂的含量并不是最优化的。配制者一般计算基于颜料表面积(例如其 t-面积)的颜料所需要的分散度。在实施例 1 和 2 中，用于 CB-A 和 CB-B 的分散剂的含量同对比例 1-5 中的是一样的。然而，本领域熟练人员会发现，同那些对比例相比，为了达到相同的分散要求，这些高 t-面积黑需要更多的分散剂。下表 4 表明了用在基于黑的表面积所用的分散剂的活性程度。同 FW-200 相比，可以看出用在实施例 1 和 2 中每平方米的分散剂比对比例 3 中的少。这样，在实施例 1 和 2 中就需要另外的分散剂来达到用于对比例 3 中所需的水平。所需另外的分散剂，连同为了达到与 FW-200 相同的分散剂水平所需的最终全部分散剂含量均在表 4 中示出。

表 4

实施例#	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
碳制品	CB-A	CB-B	ES90B	M1400	FW200	Ultra II	Ultra III
碳制品的量(g)	20	20	20	20	20	20	20
分散剂的总量(g)	65	65	65	65	65	65	65
分散剂活化量(g)*	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
分散剂分布(mg/m^2)**	2.68	2.39	3.02	2.65	3.79	2.74	2.80
附加分散剂(mg/g^2)	1.11	1.40	0.77	1.14	0	1.05	0.99
所需实际活化的分散剂(g)	27.6	31.0	24.5	27.9	19.5	27.0	26.4
所需分散剂的实际总和(g)	92.0	103.3	81.7	93.0	65.0	90.0	88.0

* 分散剂含有 30%重量活性成分

** 计算由 t-面积划分的每克碳制品中活性分散剂的量

可以理解如果将这些含量的分散剂用于制备上述涂料(即，如果分散剂的含量对于使用的特殊炭黑来说是最优的)，则含有高 t-面积黑的涂料会显示出改进了的黑度和增强了的蓝色调。可以预料实施例 1 和 2 所得到的 Mc 值会提高至少 10 个或更多单位，从而得到增强了黑度的涂料组合物。

因此，已经发现含有此处描述的炭产品的涂料组合物在各种涂料应用中能够提供较高的色彩性能和良好的机械及应用特性。

前述的本发明优选实施例的说明已经表明了图表和说明的目的。其并非全部的或者用来限制所公开的本发明的具体形式。按照上述指导的修改和变化是可能的，或者可以从本发明的实践中获得。实施例的选择和描述是为了解释本发明的原理及其实际应用，以使本领域熟练人员能够在不同的具体实施中应用本发明和为了适应特殊需要作出各种修改。本发明的范围是由此处所附的权利要求书所定义的。

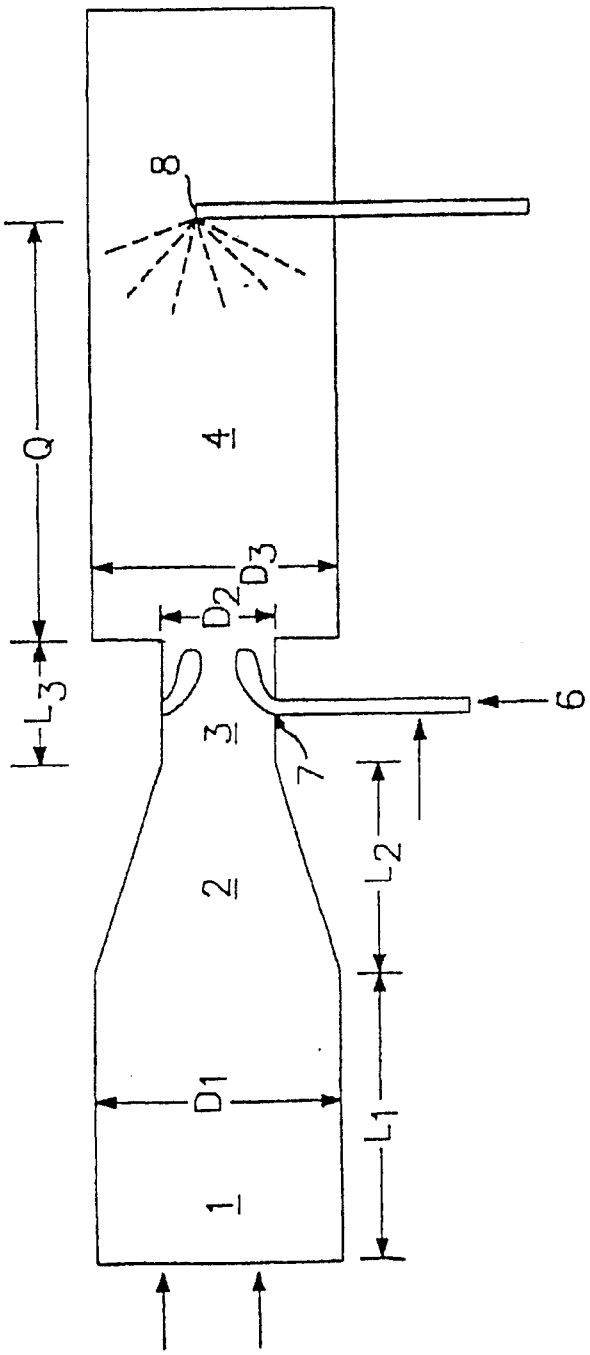


图 1