



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1898344 B

(45) 授权公告日 2010.09.22

(21) 申请号 200480038631.7

(22) 申请日 2004.10.21

(30) 优先权数据

10/694, 975 2003.10.28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/034956 2004.10.21

(87) PCT申请的公布数据

W02005/044927 EN 2005.05.19

(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

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉 贾静环

(51) Int. Cl.

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 01/36547 A1, 2001.05.25, 权利要求书, 实施例 1 和 2.

US 5672198 A, 1997.09.30, 实施例 4 和 5.

WO 02/33008 A1, 2002.04.25, 实施例 1.

US 5266622 A, 1993.11.30, 实施例 1-10, 说明书第 2 栏第 61 行~第 3 栏第 5 行.

审查员 肖威

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

含水涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及包括至少一种非离子表面活性剂和至少一种聚合物的分散剂组合物, 该聚合物包括羧酸基团的至少一种盐。还公开了包括分散剂组合物的颜料组合物和含水涂料组合物。

1. 一种颜料组合物,包括
 - a) 至少一种颜料,该颜料包括含有连接上至少一个有机基团的碳产物的改性碳产物,其中该有机基团包括至少一个离子基团、至少一个可电离基团、或其混合物,和
 - b) 至少一种分散剂组合物,该分散剂组合物包括
 - i) 至少一种非离子表面活性剂,该非离子表面活性剂包括聚烯化氧,其中该非离子表面活性剂在室温下不以大于 2% 的浓度溶于水且在这些条件下保持可溶长于一天,和
 - ii) 至少一种聚合物,该聚合物包括羧酸基团的至少一种盐;其中该碳产物是石墨、炭黑、玻璃碳、碳纤维、活性炭或活性碳。
2. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该有机基团包括至少一个羧基、磺酸根基团、或其盐。
3. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该有机基团是羧基苯基、磺苯基、或其盐。
4. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该非离子表面活性剂是聚烯化氧,该聚合物是丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物的铵盐,且该颜料是包括含有连接上至少一个磺酸根基团的碳产物的改性碳产物。
5. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该非离子表面活性剂为包括 1-12 个碳的烯化氧基团的聚烯化氧。
6. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该非离子表面活性剂为包括 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基团、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基团、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 基团、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基团、或其组合的聚烯化氧。
7. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该非离子表面活性剂为包括封端基团的聚烯化氧。
8. 权利要求 7 的颜料组合物,其中该封端基团是 C_1-C_{20} 烷基或芳族基团。
9. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该非离子表面活性剂为分子量为 500-20000 的聚烯化氧。
10. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该聚合物包括丙烯酸共聚物的铵盐。
11. 权利要求 1 的颜料组合物,进一步包括至少一种碱。
12. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该颜料组合物进一步包括含水载体。
13. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该至少一个离子基团包括阴离子基团。
14. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该至少一种聚合物包括丙烯酸的共聚物。
15. 权利要求 1 的颜料组合物,其中该至少一种聚合物可溶于水。
16. 一种含水涂料组合物,包括
 - a) 包括水基树脂和含水溶剂的含水载体,和
 - b) 权利要求 1-14 中任一项的颜料组合物。
17. 权利要求 16 的含水涂料组合物,其中该水基树脂是丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、醇酸树脂、或氯乙烯共聚物树脂。
18. 权利要求 16 的含水涂料组合物,其中该水基树脂是丙烯酸类胶乳。
19. 权利要求 16 的含水涂料组合物,其中该非离子表面活性剂是聚烯化氧,该聚合物是丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物的铵盐,且该颜料是包括含有连接上至少一个磺酸根基团的碳产物的改性碳产物。

含水涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包括至少一种非离子表面活性剂和至少一种聚合物的分散剂组合物，该聚合物包括羧酸基团的至少一种盐。本发明进一步涉及包括该分散剂组合物的改进颜料组合物和含水涂料组合物。

背景技术

[0002] 涂料组合物用于许多种类表面的装饰、保护和功能处理。这些表面包括线圈、金属、器具、家具、硬质纤维板、木材和胶合板、船舶、汽车、罐和纸板。一些涂料如用于海下管线的那些是用于保护目的。其它涂料如外部汽车涂料实现保护和保护两种功能。另外的其它涂料提供在船甲板或汽车座位上的摩擦控制。一些涂料控制船底污损，其它保护罐头中的食品和饮料。硅芯片、印刷电路板、在用于信号传输的波导纤维上的涂料、和录相带和计算机磁盘上的磁性涂料是涂料的许多所谓高技术应用。

[0003] 表面涂料组合物通常差不多是粘性液体，其含有三种基础组分：称为树脂或基料的成膜物质或物质的组合、颜料或颜料的组合、和挥发性液体。树脂和挥发性液体的组合通常称为载体。载体可以是含水或非含水的和可以是溶液形式或作为细基料粒子在非溶剂中的分散体。涂料组合物如含水涂料的组分和制造进一步在 Concise Encyclopedia of Polymer, Science and Engineering, 160-171 页 (1990) 中讨论，该文献在此引入作为参考。

[0004] 颜料是分散在涂料载体中分散的细碎的不溶性固体粒子且在最终膜中在整个树脂或基料中分布。多种常规黑色和有色颜料已用于涂料组合物。此外，包括改性碳产物的含水和非含水油墨和涂料组合物描述于 U. S. 专利 No. 5, 672, 198 和 5, 713, 988 中，该改性碳产物具有连接的有机基团，该两篇文献在此全文引入作为参考。

[0005] 也可以将表面活性剂加入涂料组合物以帮助改进性能。典型地，这些表面活性剂与涂料组合物的颜料组合使用，且这样因此称为分散剂。几种不同种类或类型的分散剂已用于涂料组合物。分散剂的选择依赖于各种因素，包括颜料的性能、粒度、和树脂或基料的类型。然而，分散剂可经常对性能如显色具有消极影响。因此，对于使用的组分必须调节分散剂的量以获得具有良好总体性能的涂料组合物。

[0006] 因此，尽管分散剂已用于涂料组合物，仍需要分散剂组合物，该分散剂组合物能够使特定类型的颜料在含水载体中分散同时也导致良好的颜色性能。

发明内容

[0007] 本发明涉及包括 i) 至少一种非离子表面活性剂和 ii) 至少一种聚合物的分散剂组合物，该聚合物包括羧酸基团的至少一种盐。优选，非离子表面活性剂不溶于水，如水不溶性聚烯化氧。

[0008] 本发明进一步涉及包括 a) 至少一种颜料、和 b) 在此所述的至少一种分散剂组合物的颜料组合物。优选颜料是改性碳产物，其包括具有连接上至少一个有机基团如阴离子基团的碳产物。颜料组合物可以为干燥形式或存在于含水载体中。

[0009] 本发明进一步涉及含水涂料组合物,该涂料组合物包括 a) 包括水基树脂和含水溶剂的含水载体、b) 至少一种颜料、和 c) 在此所述的至少一种分散剂组合物。

[0010] 应当理解以上概述和以下详细描述都仅是示例性和解释性的,且用于提供对要求保护的本发明的进一步解释。

具体实施方式

[0011] 本发明涉及分散剂组合物,以及涉及包括该分散剂组合物的颜料和含水涂料组合物。

[0012] 本发明的分散剂组合物包括至少一种非离子表面活性剂和至少一种聚合物,该聚合物包括羧酸基团的至少一种盐。另外,分散剂组合物可进一步包括溶剂。溶剂可以是含水或非含水的,但优选是含水溶剂,即溶剂包括水和任选地水溶性或与水混溶的溶剂。优选,溶剂是水,和分散剂组合物是水基分散剂组合物。

[0013] 优选,非离子表面活性剂是聚烯化氧。聚烯化氧可以是包括烯化氧基团如环氧乙烷或环氧丙烷基团的任何均聚物或共聚物。聚合物也可以是支化或线性聚合物。优选,聚烯化氧是包括具有 1-12 个碳的烯化氧基团的聚合物。例如,聚烯化氧可以是包括如下基团的聚合物: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基团、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基团、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 基团、或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基团。这些基团的组合也是可以的。此外,也可以使用聚烯化氧的混合物。

[0014] 典型地,制备聚烯化氧聚合物以包含末端 $-\text{OH}$ 基团。这些端基可以进一步反应或封端以形成含有 $-\text{OR}$ 基团的聚合物。封端基团的例子是本领域技术人员公知的。用于本发明分散剂组合物的聚烯化氧可以未封端或封端聚合物。优选,由于以下更详细讨论的溶解度原因,聚烯化氧聚合物包括封端基团。封端的 $-\text{OH}$ 基团的百分比可以是任何量。优选,聚烯化氧是大于 50% 封端的,更优选大于 75% 封端的,且最优选大于 90% 封端的。封端基团可以是本领域已知的任何那些基团,但优选是 C_1-C_{20} 烷基或芳基,更优选 C_6-C_{20} 烷基。最优选是 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 烷基。

[0015] 本发明的分散剂组合物进一步包括至少一种聚合物,该聚合物包括羧酸基团的至少一种盐。例子包括从丙烯酸或甲基丙烯酸制备的均聚物或共聚物和聚酯、聚酰胺、或包含 $-\text{COOH}$ 端基的聚碳酸酯。优选,聚合物是丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物,且聚合物包括丙烯酸或甲基丙烯酸重复基团的至少一种盐。

[0016] 盐可以是无机或有机盐。因此,羧酸基团的盐具有通式 $-\text{COO}^-\text{M}^+$, 其中 M^+ 可以是无机反荷离子或有机反荷离子。例子包括 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、和 NR'_4^+ , 其中 R' 表示氢或有机基团如取代或未取代芳基和 / 或烷基。优选聚合物包括羧酸基团的铵盐。

[0017] 分子量确定表面活性剂和聚合物两者的许多性能,包括溶解度、粘度和稳定性。因此,尽管用于本发明的分散剂组合物的非离子表面活性剂和聚合物可具有任何分子量,通常不优选是非常高的分子量。因此,非离子表面活性剂如聚烯化氧的分子量优选为约 500-200000,更优选约 1000-100000,和最优选约 2500-10000。含羧酸基团的聚合物的分子量可以与非离子表面活性剂所述的分子量类似。优选,聚合物分子量为约 500-100000,更优选约 5000-50000,和最优选约 10000-40000。

[0018] 分散剂组合物可进一步包括另外的组分,如抗氧化剂、杀生物剂等。如上所述,在优

选的实施方案中,分散剂组合物进一步包括含水溶剂,如水。另外,可以取决于材料的所需用途调节组合物的 pH。因此,分散剂组合物可进一步包括至少一种碱。此碱可对应于包括羧酸的至少一种盐的聚合物的盐。碱的例子包括胺类如氨和氢氧化物试剂如含有氢氧根反荷离子的盐,包括但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、和氢氧化铵。还可以使用其它氢氧化物盐以及氢氧化物试剂的混合物。另外,也可以使用在含水介质中产生 OH⁻ 离子的其它碱性试剂。例子包括碳酸盐如碳酸钠、碳酸氢盐如碳酸氢盐、和醇盐如甲醇钠和乙醇钠。

[0019] 每种组分数量可以根据分散剂组合物预期用途而变化。非离子表面活性剂的量典型地为约 5% -20%,优选约 9% -16%,和更优选约 11% -14%,基于分散剂组合物的总重量。包括羧酸基团的至少一种盐的聚合物的量通常为约 3% -25%,优选约 7% -20%,和更优选约 10% -15%,基于分散剂组合物的总重量。

[0020] 如上所述,优选分散剂组合物进一步包括含水溶剂,如水。对于此优选的实施方案,分散剂组合物的%固体优选大于 10%,更优选大于 15%,和最优选大于 25%。

[0021] 优选分散剂组合物的至少一种组分不溶于水。例如,非离子表面活性剂可以是水不溶性材料。“不溶性”表示至少一种组分在室温下不以大于 2% 的浓度溶于水和在这些条件下长时间保持可溶,如长于一天。不溶性可以是许多不同因素的结果。例如,当非离子表面活性剂是聚烯化氧时,不溶性可以是聚烯化氧分子量、构成聚合物的烯化氧类型、或封端基团的类型和程度的结果。当非离子表面活性剂不溶于水时,包括羧酸基团的至少一种盐的聚合物应当是水溶性的。因此,可以说对于水不溶性非离子表面活性剂,聚合物起到分散剂或增溶剂的作为,因此产生不溶性表面活性剂的水溶液或含水分散体。

[0022] 本发明进一步涉及包括至少一种颜料和上述分散剂组合物的颜料组合物。颜料可以是本领域已知的任何颜料但优选是碳质颜料和,特别地是碳产物。合适碳产物的例子包括,但不限于石墨、炭黑、玻璃碳、碳纤维、活性炭、和活性碳。碳可以是结晶或无定形类型。优选是以上物质的细碎形式;也可以采用不同碳的混合物。在这些碳产物中,优选炭黑。颜料组合物可以为干燥形式或可进一步包括含水载体如水。因此,颜料组合物可以是颜料和上述分散剂组合物的含水分散体。

[0023] 颜料经常由它们的颜色强度分类。例如,炭黑可以称为高色 (high color) 炭黑、中色 (medium color) 炭黑、或规则色 (regular color) 炭黑。任何这些炭黑可用于本发明的颜料组合物。在优选的实施方案中,颜料组合物包括在本领域称为高色炭黑的碳产物,其 BET 表面积值通常大于或等于约 240m²/g。优选,用于本发明颜料组合物的高色炭黑的 BET 表面积值大于或等于约 300m²/g,更优选大于或等于约 400m²/g,和最优选大于或等于约 500m²/g。高色炭黑的例子包括,但不限于 Monarch ® 1000、Monarch ® 1100、Monarche ® 1300、Monarch ® 1400、Monarch ® 1500、Black Pearls ® 1000、Black Pearls ® 1100、Black Pearls ® 1300 和 Black Pearls ® 1400。

[0024] 这些所谓高色炭黑也进一步具有限定的 DBPA (邻苯二甲酸二丁酯吸收) 值。DBPA 是碳产物的结构或支化的量度。通常,结构越大,碳产物在例如涂料组合物中的分散性越好。然而,结构越大,涂料组合物的粘度越高。而且,更高的结构通常导致更差的颜色性能 - 更低的光泽和喷射性 (jetness)。因此,优选的高色炭黑的 DBPA 值为约 50-150cc/100g。最优选 DBPA 值进一步为约 50-100cc/100g 的那些。

[0025] 在另一优选的实施方案中,本发明的颜料组合物包括在本领域称为中色炭黑和 BET 表面积值通常为约 $150\text{m}^2/\text{g}$ - $240\text{m}^2/\text{g}$ 的碳产物。优选,用于本发明颜料组合物的中色炭黑的 BET 表面积值为约 $170\text{m}^2/\text{g}$ 和更优选约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。中色炭黑的 DBPA 值进一步为约 $50\text{--}150\text{cc}/100\text{g}$ 。最优选 DBPA 值进一步为约 $60\text{--}130\text{cc}/100\text{g}$ 的那些。中色炭黑的例子包括,但不限于 Monarch $\text{\textcircled{R}}$ 700、Monarch $\text{\textcircled{R}}$ 800、Monarch $\text{\textcircled{R}}$ 880、Monarch $\text{\textcircled{R}}$ 900、Black Pearls $\text{\textcircled{R}}$ 700、Black Pearls $\text{\textcircled{R}}$ 800、Black Pearls $\text{\textcircled{R}}$ 880 和 Black Pearls $\text{\textcircled{R}}$ 900。

[0026] 在另一实施方案中,本发明的颜料组合物包括已经被氧化以增加表面上氧官能度量的炭黑。氧化的炭黑是本领域公知的且典型地由氧化剂如硝酸或臭氧与基础炭黑的反应制备。表面上官能度的增加典型地引起 pH 的降低。因此,氧化的炭黑典型地是酸性的。

[0027] 在另一实施方案中,本发明的颜料组合物包括具有连接上至少一个有机基团的改性颜料。优选,改性颜料是改性碳产物。改性碳产物 BET 表面积数值可为约 $350\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$, 和更优选约 $350\text{--}500\text{m}^2/\text{g}$ 。尽管 BET 表面积值大于或等于 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的任何改性碳产物可用于本发明的颜料组合物,但优选 DBPA 值进一步为约 $60\text{--}150\text{cc}/100\text{g}$ 的那些。最优选 DBPA 值进一步为 $80\text{--}120\text{cc}/100\text{g}$ 的那些。

[0028] 改性碳产物使用本领域技术人员已知的方法制备使得化学基团(如聚合物和有机类)连接到颜料,与吸附的基团如聚合物、表面活性剂等相比提供基团更稳定的连接到颜料上。例如,改性碳产物可以使用 U. S. 专利 No. 5, 554, 739、5, 851, 280、6, 042, 643、5, 707, 432 和 5, 837, 045、与 PCT 公开 WO 99/23174 中描述的方法制备,该文献在此完全引入作为参考。改性碳产物可以从任何上述碳产物制备。优选,碳产物是炭黑或氧化的炭黑。

[0029] 取决于各种因素选择连接的有机基团,该因素包括分散剂组合物的具体组分以及颜料组合物希望的用途。通过使改性碳产物适于特定的应用这允许更大的灵活性。有机基团可包括离子基团、可电离基团、或离子基团和可电离基团的混合物。离子基团是阴离子或阳离子的和与相反电荷的反荷离子缔合,该反荷离子包括无机或有机反荷离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、和 NR'_4^+ 、乙酸根、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 和 Cl^- , 其中 R' 表示氢或有机基团如取代或未取代芳基和 / 或烷基。可电离基团是在使用的介质中能够形成离子基团的基团。因此,优选有机基团为有机离子基团。有机离子基团包括在 U. S. 专利 No. 5, 698, 016 中描述的那些,该文献在此完全引入作为参考。

[0030] 优选,有机基团包括至少一个阴离子基团,它是带负电的离子基团。阴离子基团可以从含有可电离取代基的基团产生,该可电离取代基可形成阴离子如酸性取代基,或可以是可电离取代基的盐中的阴离子。优选,当可电离取代基形成阴离子时,可电离取代基的 pKa 小于 11。有机离子基团可进一步从如下物质产生:含有 pKa 小于 11 的可电离基团的物质和 pKa 小于 11 的可电离取代基的盐。可电离取代基的 pKa 表示作为整体的可电离取代基,而不仅是酸性取代基的 pKa。更优选,pKa 小于 10 和最优选小于 9。

[0031] 离子基团的代表性例子包括 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{HPO}_3^-$ 、和 $-\text{PO}_3^{2-}$ 。可电离基团的代表性例子包括 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、和 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}'$, 其中 R' 表示氢或有机基团如取代或未取代芳基和 / 或烷基。特别优选的类别是 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$ 。优选,有机离子基团从取代或未取代羧基苯基或取代或未取代磺苯基产生。具体的有机离子基团是 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ 和 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 。

[0032] 当颜料组合物进一步包括含水载体时,包括离子基团或可电离基团的连接基团是最优选的。此外,当如下所述颜料组合物用于含水涂料组合物时,这些带电基团也是优选

的。在这些条件下,连接的基团可提供碳产物在载体中的增加的稳定性。

[0033] 连接基团的量可根据颜料组合物希望的用途变化。例如,选择连接的有机基团在改性碳产物上的量以获得颜料组合物在本发明涂料组合物的所需性能。通常,连接的有机基团的量是约 0.001–约 10.0 微摩尔有机基团每 m^2 颜料表面积(由氮吸收和特别地 t-面积方法测量表面积)。优选,连接的有机基团的量为约 0.1–约 5.0 微摩尔每 m^2 ,和最优选连接的有机基团的量为约 0.1–约 2.7 微摩尔每 m^2 。连接的量可以取决于具体的连接基团变化且可以根据例如连接基团的尺寸或离子基团的官能度调节。此外,在碳产物上含有一种类型连接基团以提供最好的总体表现也在本发明的范围内。

[0034] 可以将改性碳产物通过洗涤如通过过滤、离心、或两种方法的组合来纯化以去除未反应的原材料、副产物盐和其它反应杂质。也可以例如通过蒸发分离产物或可使用本领域技术人员已知的技术通过过滤和干燥回收。可以将改性碳产物的分散体进一步纯化或分级以去除杂质和其他不期望的游离物质,其由于制造工艺可以在分散体中共存。例如,可以将改性碳产物的分散体进行分级步骤,如离心以基本上去除尺寸大于约 1.0 微米的粒子。此外,可以纯化分散体以去除任何不期望的游离物质,如未反应的处理剂。使用膜或离子交换的超滤/渗滤的已知技术可用于纯化分散体并去除大量的游离的离子和不希望物质。而且,反荷离子的任选交换,由此形成改性碳产物一部分的反荷离子可以采用已知的离子交换技术如超滤、反渗透、离子交换柱等用交替的反荷离子(包括如两亲离子)交换或替代。可以交换的反荷离子的具体例子包括,但不限于 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、乙酸根和 Br^- 。杂质从改性碳产物的去除也可改进颜料组合物的性能,特别是在下述涂料组合物中。

[0035] 颜料组合物可以由本领域技术人员已知的任何方法制备。特别地,可以采用任何顺序加入组分。例如,对于包括改性碳产物的颜料组合物,可以将分散剂组合物加入改性碳产物或反之亦然。而且,分散剂组合物可以在制备和分离颜料的过程中任何位置加入。例如,对于包括改性碳产物的颜料组合物,可以将分散剂组合物在造粒步骤(或为了改善的处理而改变产物形式的其它步骤)、干燥步骤、或预包装步骤之前或之后加入。

[0036] 本发明的分散剂和颜料组合物可用于各种应用。例子包括油墨(包括喷墨油墨)、涂料、粘合剂、塑料、和密封剂。特别地,已发现在此所述的分散剂和颜料组合物可用于含水涂料应用。

[0037] 因此,本发明涉及包括含水载体、至少一种颜料和至少一种分散剂组合物的含水涂料组合物。颜料和分散剂组合物如上所述。颜料可以上任何上述的颜料,但优选是含有连接的至少一个有机基团如阴离子基团的改性碳产物。

[0038] 通常,如上所述,涂料组合物包括在溶剂和基料或树脂(载体)中分散的颜料。用于本发明涂料组合物的载体是含水载体和包括含水溶剂和水基树脂。载体的组成可取决于最终涂料的条件和要求变化。例如,树脂含量可为约 70–100%。

[0039] 在此使用的术语“水基”表示包含或可包含含水溶剂如水的树脂或基料。因此,水基树脂包括胶乳、水性或水溶性树脂、和减水性树脂。用于本发明含水涂料组合物的树脂或基料的例子包括,但不限于丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、和氯乙烯共聚物树脂。含水溶剂可包括水溶性溶剂但优选是水。含水溶剂的数量可以在几乎 0%和 80%之间变化。优选含水溶剂包括大于 50%水,更优选大于 70%水,和最优选大于 85%水。

[0040] 载体也可包含任选的添加剂,该添加剂可用于改进性能如粘度、流平、和干燥时间。例子包括助溶剂(特别地,用于含水涂料的水溶性溶剂)、表面活性剂、和填料如粘土、滑石、二氧化硅、和碳酸盐。另外,可以加入流动改进剂、流平助剂、和杀生物剂。

[0041] 本发明的涂料组合物可以使用本领域技术人员已知的任何技术制备。因此,例如,可以将颜料与液体载体和其它涂料组分在高速混合机和/或磨机(mill)中混合。用于本发明涂料组合物的碳产物量取决于获得的涂料的所需性能。通常,这些涂料组合物包括高达约30重量%颜料,如碳产物。可以调节碳产物的量以优化性能如喷射性、粘度、和分散稳定性。

[0042] 本发明的涂料组合物可用于各种不同的最终用途应用例如汽车顶涂层,以得到具有改进总体性能的涂料。本发明的颜料组合物可以容易地在涂料组合物中分散以获得具有改进喷射性和蓝色调的涂料。这将通过如下实施例进一步说明,该实施例仅用作本发明的例示。

[0043] 实施例

[0044] 实施例 1

[0045] 此实施例描述本发明的示例性分散剂组合物的制备。

[0046] 在100克水存在下向放置在设定为70℃热板上的烧杯中加入100g NeoCryl BT-24(得自 Neoresins 的水性丙烯酸类树脂)。一旦温度达到70℃,向搅拌溶液中缓慢加入50g Unithox 490(得自 Baker Petrolite 的聚烯化氧表面活性剂)。在大约2分钟连续搅拌之后,加入2.5g在200克水中的溶液。获得透明溶液。在保持温度在大约70℃的同时,将混合物搅拌另外30分钟。然后将747.5g DI水加入混合物并剧烈搅拌另外5分钟。获得的分散剂组合物然后用于制备颜料组合物,如以下更详细所述。

[0047] 实施例 2

[0048] 此实施例描述本发明的示例性颜料组合物的制备。

[0049] 将销式(pin)造粒机(10马力)加热到70℃。将300g Emperor® 2000 颜料黑(得自 Cabot Corporation 含有连接的 $-C_6H_4-SO_3Na$ 基团的改性炭黑)加入造粒机腔和在400rpm下预混2分钟。将60g 实施例1的分散剂组合物也加入腔中,和在500rpm下持续混合另外10分钟。然后将获得的颜料组合物从腔取出,在60-70℃下在烘箱中干燥3小时,并用于制备涂料组合物,如以下详细所述。

[0050] 实施例 3 和对比例 1-5

[0051] 实施例3展示本发明的示例性涂料组合物的制备和分析。

[0052] 对于此实施例和对比例,遵循如下过程。研磨料通过如下制备:在8.87份 Dispersant D1441(得自 Baker Petrolite 的表面活性剂)存在下,将75.63份水与2.00份 Foamaster NX-1(得自 Cognis 的消泡剂)在高速 DisperMat 混合机中采用良好搅拌预混2-3分钟。在2000rpm下向此预混物中加入13.5份所需颜料(见下表1和表2)2分钟。然后将混合速度增加到4,000rpm进行约5分钟。然后使用硅酸锆珠粒(0.6-0.8mm)将获得的混合物通过 Eiger 磨机在10.0m/s 梢速(tip speed)下在室温下再循环20分钟。获得的研磨料然后用于制备涂料组合物。

[0053] 涂料组合物通过如下制备:混合12.0份 PnB 溶剂(得自 Lyondell)与18份 Cymel 325 蜜胺树脂(得自 Cytec)直到获得均匀溶液。将混合物在良好搅拌下加入300份水性

聚氨酯 Neorez R-9624 (得自 Neoresin) 和然后在良好搅拌下混合另外 20 分钟以产生调稀 (letdown) 的母料。将 71.6 份上述研磨料和 330 份调稀的母料良好搅拌下一起混合 15 分钟以制备最终涂料组合物。

[0054] 通过将涂料组合物喷出到冷轧钢上制备底涂层。这用于单涂层和底涂层 / 透明涂层体系两者。对于单涂层体系, 将板在室温下闪蒸出 10 分钟和在 150°C 下强制干燥 20 分钟以固化。对于底涂层 / 透明涂层体系, 将板在室温下闪蒸出 10 分钟和在 120°C 下强制干燥 10 分钟。然后在顶部涂覆透明涂层 (基于 Macrynol 510, 得自 UCB)。然后将板在室温下闪蒸出 10 分钟和然后在 150°C 下固化另外 20 分钟。

[0055] 测量获得的涂料的性能, 且该性能示于下表 1 和表 2。使用 Hunter ColorMeter 测量 L (喷射性)、a (红色调) 和 b (蓝色调) 值。更低的 L 值表示更大程度的喷射性, 而 b 的值越负, 蓝色调越好。Mc 是与颜色有关的黑色值, 它可以从 L、a 和 b 计算。更高的 Mc 值也表示更大程度的喷射性。

[0056] 表 1- 单涂层

[0057]

实施例 #	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
颜料 *	实施例 2	R5000	FW200	FW285	M1400	M1500
底 涂 层	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0
DFT (密耳) *						
L	1.43	2.31	2.20	3.15	1.94	1.98
a	-0.14	-0.14	-0.31	-0.53	-0.17	-0.12
b	-0.92	0.03	-0.90	-0.41	0.22	0.20
Mc	295	260	272	251	265	264

[0058] *M1400 和 M1 500 是购自 Cabot Corporation 的 Monarch ® 1400 炭黑和 Monarch ® 1500 炭黑。

[0059] FW200 和 FW285 是购自 Degussa-Huls Corporation 的 Color Black FW200 和 Color Black FW285。

[0060] R5000 是购自 Columbian Chemical Company 的 Raven ® 5000 炭黑。

[0061] 表 2- 底涂层 / 透明涂层

[0062]

实施例 #	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
颜料 *	实施例 2	R5000	FW200	FW285	M1400	M1500
底 涂 层	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6
DFT (密耳) *						
底 / 透明涂 层	1.4-1.7	1.4-1.7	1.4-1.7	1.4-1.7	1.4-1.7	1.4-1.7
DFT (密 耳) *						

[0063]

L	1.32	1.78	1.71	2.10	1.62	1.67
a	-0.19	0.11	-0.15	-0.18	0.05	0.09
b	-0.66	0.03	-0.27	0.05	0.21	0.14
Mc	295	269	277	264	271	271

[0064] 从表 1 和表 2 中结果可见, 实施例 3 的涂料组合物在单涂层和底涂层 / 透明涂层体系两者中具有显著更高的 Mc 值以及更低的 L 值。此外, 蓝色调是可比的或, 在大多数情况下也得到改进。因此, 本发明的分散剂组合物可用于制备颜料组合物, 该颜料组合物得到

与对比比例的涂料组合物相比具有良好喷射性和蓝色调的涂料组合物。

[0065] 实施例 4 和对比例 6-10

[0066] 实施例 4 展示本发明的示例性涂料组合物的制备和分析。

[0067] 对于此实施例和对比例,使用相似于实施例 3 的过程制备研磨料。将 30.0 份水研磨树脂 BT24(得自 Neoresins)与 57.5 份 DI 水在 3.0 份氨和 2.0 份 Dehydran 1293(得自 Cognis 的消泡剂)在高速 DisperMat 混合机中采用良好搅拌预混 2-3 分钟。在 2000rpm 下向此预混物中加入 7.5 份所需颜料(见下表 3 和表 4)2 分钟。然后将混合速度增加到 4,000rpm 进行约 5 分钟。然后使用硅酸铝珠粒(0.6-0.8mm)将获得的混合物通过 Eiger 磨机在 10.0m/s 稍速下在室温下再循环 20 分钟。获得的研磨料然后用于制备涂料组合物。

[0068] 涂料组合物通过如下制备:20 份 PnB 溶剂和 16 份 DPnB 溶剂(两者得自 Lyondell)与 37.5 份 Cymel 373 蜜胺树脂(得自 Cytec)直到获得均匀溶液。将混合物在良好搅拌下加入 300 份水性丙烯酸类胶乳 Neocryl XK-100(得自 Neoresin)。在良好搅拌下后加入润湿剂 BYK 346(得自 BYK Chemie)和消泡剂 Dehydran 1293(得自 Cognis)。将混合物在良好搅拌下预混合另外 20 分钟以产生调稀的母料。将 10.0 份上述研磨料和 44.75 份调稀的母料在良好搅拌下一起混合 15 分钟以制备最终涂料组合物。

[0069] 通过将涂料组合物喷出到冷轧钢上制备底涂层。这用于单涂层和底涂层/透明涂层体系两者。对于单涂层体系,将板在室温下闪蒸出 10 分钟和在 150°C 下强制干燥 20 分钟以固化。对于底涂层/透明涂层体系,将板在室温下闪蒸出 10 分钟和在 120°C 下强制干燥 10 分钟。然后在顶部涂覆透明涂层(基于 Macrynal 510,得自 UCB)。然后将板在室温下闪蒸出 10 分钟和然后在 150°C 下固化另外 20 分钟。

[0070] 测量获得的涂料的性能,且该性能见下表 3 和表 4。使用 Hunter ColorMeter 测量 L(喷射性)、a(红色调)和 b(蓝色调)值。更低的 L 值表示更大程度的喷射性,而 b 的数值越负,蓝色调越好。Mc 是与颜色有关的黑色值,它可以从 L、a 和 b 计算。更高的 Mc 值也表示更大程度的喷射性。

[0071] 表 3- 单涂层

[0072]

实施例 #	实施例 4	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
颜料 *	实施例 2	M1400	M1500	FW285	R5000	M1300
底 涂 层 DFT(密耳)*	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0	0.8-1.0
L	.98	1.21	1.35	1.47	1.48	1.39
a	-0.14	0.09	0.13	0.00	0.00	0.08
b	-0.95	-0.41	-0.42	-0.42	-0.52	-0.44
Mc	317	294	289	286	287	288

[0073] *M1300、M1400 和 M1500 是购自 Cabot Corporation 的 Monarch ® 1300 炭黑、Monarch ® 1400 炭黑和 Monarch ® 1500 炭黑。

[0074] FW285 是购自 Degussa-Huls Corporation 的 Color Black FW285。

[0075] R5000 是购自 Columbian Chemical Company 的 Raven ® 5000 炭黑。

[0076] 表 4- 底涂层 / 透明涂层

[0077]

实施例 #	实施例 4	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
颜料 *	实施例 2	M1400	M1500	FW285	R5000	M1300
底 涂 层 DFT(密耳)*	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6
底 / 透明涂 层 DFT(密耳)*	1.4-1.7	1.4-1.7	1.4-1.7	1.4-1.7	1.4-1.7	1.4-1.7
L	1.17	1.21	1.29	1.46	1.40	1.45
a	-0.02	0.04	0.00	0.05	-0.07	0.05

[0078]

b	-1.11	-0.69	-0.23	-0.40	-0.25	-0.27
Mc	308	299	289	285	286	284

[0079] 从表 3 和表 4 中结果可见,实施例 4 的涂料组合物在单涂层和底涂层 / 透明涂层体系两者中具有显著更高的 Mc 值以及更低的 L 值。此外,蓝色调是也得到改进。因此,本发明的分散剂组合物可用于制备颜料组合物,该颜料组合物得到与对比比例的涂料组合物相比具有良好喷射性和蓝色调的涂料组合物。

[0080] 结果,已发现包含在此所述的颜料组合物和分散剂组合物的本发明涂料组合物在涂料应用中提供高的颜色性能。

[0081] 已经给出本发明的优选实施方案的以上描述用于说明和描述的目的。其并非穷举或限制本发明到公开的明确形式。改进和变化在考虑到以上教导的情况下是可能的,或可以从本发明的实践获得。选择和描述实施方案以解释本发明的原理和其实际应用以使得本领域技术人员能够在各种实施方案中和以各种改进利用本发明,如适于预期的特定用途。本发明的范围由所附权利要求和其等价物来限定。