

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C09C 1/56

C09C 1/44 C01B 31/08

C01B 31/02 D01F 11/14

C09D 11/00 C09D 7/12



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98810037.1

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130430C

[22] 申请日 1998.8.7 [21] 申请号 98810037.1

[30] 优先权

[32] 1997.8.12 [33] US [31] 08/909,944

[86] 国际申请 PCT/US98/16532 1998.8.7

[87] 国际公布 WO99/07794 英 1999.2.18

[85] 进入国家阶段日期 2000.4.10

[71] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 詹姆斯·A·贝尔蒙特

柯蒂斯·E·亚当斯

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 用于油墨和涂料的具有离去基团的改性碳产品及其组合物

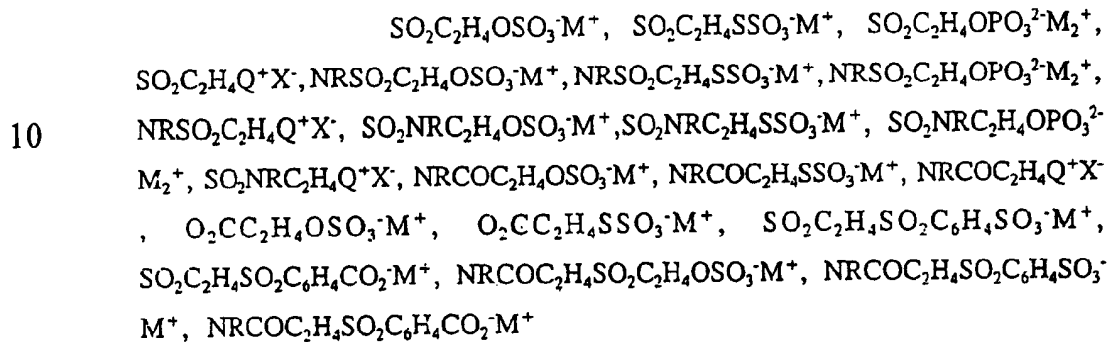
[57] 摘要

公开了改性碳产品，它包括已连接至少一个有机基团的碳，其中所述有机基团包括 a) 至少一个芳族基团或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基，和 b) 具有式 -AG-Sp-LG-Z 的离子或可电离的基团，其中 AG 是活化基团，Sp 是有助于活化基团促进离去基团除去效果的间隔基，LG 是离去基团，且 Z 是抗衡离子，其中芳族基团或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基直接连接到碳上，且有机基团可以任何量存在。还公开了一种含改性碳产品的油墨和涂料。

ISSN 1008-4274

1. 一种包括已连接至少一个有机基团的碳的改性碳产品, 所述有机基团包括 a)至少一个芳族基团或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基, 和 b)具有式-AG-Sp-LG-Z 的离子或可电离的基团, 其中 AG 是活化基团, Sp 是帮助活化基团以促进 LG 的除去的间隔基, LG 是离去基团, 且 Z 是抗衡离子,其中芳族基团或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基直接连接到碳上。

2. 权利要求 1 的改性碳产品, 其中所说的离子或可电离基团为



15 其中 R 独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 取代或未取代烷基, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 取代或未取代链烯基、氟乙基、或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 取代或未取代芳烷基或烷芳基; M 是 H, Li, Na, K 或 Cs, 以及 Q<sup>+</sup>是 NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>或 N-取代的杂环, X 是卤离子或衍生于矿物酸或有机酸的阴离子。

20 3. 权利要求 2 的改性碳产品, 其中所说的离子或可电离基团为 SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>。

4. 权利要求 1 的改性碳产品, 其中所说的活化基团为-SO<sub>2</sub>, -NRSO<sub>2</sub>, -NRCO, -O<sub>2</sub>C 或-SO<sub>2</sub>NH。

5. 权利要求 1 的改性碳产品,其中该间隔基是亚乙基或取代的亚乙基。

25 6. 权利要求 5 的改性碳产品, 其中所说的间隔基是在邻近-AG 的碳上具有至少一个氢的基团。

7. 权利要求 1 的改性碳产品, 其中所说的离去基团为-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -SSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -OPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>或 Q<sup>+</sup>, 而 Q<sup>+</sup>是 NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, N(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>或 N-取代的杂环, 其中 R 独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 取代或未取代烷基, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 取代或未取代链烯基、氟乙基、或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 取代或未取代芳烷基或烷芳基。

30 8. 权利要求 1 的改性碳产品, 其中所说的抗衡离子是 H, Li, Na, K, Rb, Cs, 或卤离子或衍生于矿物酸或有机酸的阴离子。

9. 权利要求 1 的改性碳产品, 其中所说的碳为炭黑、石墨、碳纤维、玻璃碳、细分的碳、活性炭或其混合物。
10. 权利要求 1 的改性碳产品, 其中碳为炭黑。
11. 权利要求 1 的改性碳产品, 还包括连接到所说碳上的第二有机基团, 其是所说的第二有机基团包括 a) 一个芳族基团或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基和 b) 离子基团或可电离的基团, 其中该离子基团或可电离基团不从有机基团除去。
- 5 12. 权利要求 11 的改性碳产品, 其中所说的第二有机基团是 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup> 或 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>。
13. 权利要求 11 的改性碳产品, 其中所说的第二有机基团在碳上的浓度低于 2.4 μmol/m<sup>2</sup>。
- 10 14. 权利要求 1 的改性碳产品, 其中所说的有机基团的存在量为所用碳的约 0.10-约 4.0 微摩尔/m<sup>2</sup>, 以碳的 CTAB 或 t 面积计。
15. 权利要求 14 的改性碳产品, 其中所说的存在量为所用碳的约 2.0-约 3.3 微摩尔/m<sup>2</sup>, 以碳的 CTAB 或 t 面积计。
- 15 16. 一种油墨组合物, 包括 a) 权利要求 1 的改性碳产品和 b) 非水性或水性载体。
17. 一种涂料组合物, 包括 a) 权利要求 1 的改性碳产品和 b) 非水性或水性载体。
18. 权利要求 16 的油墨组合物, 其中所说的碳为炭黑、石墨、碳纤维、玻璃碳、细分的碳、活性炭或其混合物。
- 20 19. 权利要求 18 的油墨组合物, 其中所说的碳为炭黑。
20. 权利要求 17 的涂料组合物, 其中所说的碳为炭黑、石墨、碳纤维、玻璃碳、细分的碳、活性炭或其混合物。
21. 权利要求 20 的涂料组合物, 其中所说的碳为炭黑。
- 25 22. 一种涂料组合物, 包括水或非水溶剂、权利要求 1 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。
23. 一种涂料组合物, 包括水或非水溶剂、权利要求 2 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。
24. 一种涂料组合物, 包括水或非水溶剂、权利要求 3 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。
- 30 25. 一种涂料组合物, 包括水或非水溶剂、权利要求 4 的改性碳产品和

除炭黑之外的着色颜料。

26. 一种涂料组合物，包括水或非水溶剂、权利要求 5 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。

5 27. 一种涂料组合物，包括水或非水溶剂、权利要求 6 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。

28. 一种涂料组合物，包括水或非水溶剂、权利要求 7 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。

29. 一种涂料组合物，包括水或非水溶剂、权利要求 1 的改性碳产品和粘土、滑石、二氧化硅或碳酸盐。

10 30. 一种涂料组合物，包括水或非水溶剂、权利要求 21 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。

31. 一种涂料组合物，包括水或非水溶剂、权利要求 11 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。

15 32. 一种涂料组合物，包括水或非水溶剂、权利要求 12 的改性碳产品和除炭黑之外的着色颜料。

33. 一种油墨组合物，包括 a) 权利要求 11 的改性碳产品和 b) 非水性或水性载体。

34. 一种涂料组合物，包括 a) 权利要求 11 的改性碳产品和 b) 非水性或水性载体。

20 35. 一种水性组合物，包括 a) 权利要求 1 的改性碳产品和 b) 缓冲剂、稳定剂或两者。

36. 权利要求 35 的水性组合物，其中所说的缓冲剂为苯甲酸钠或乙酸钠。

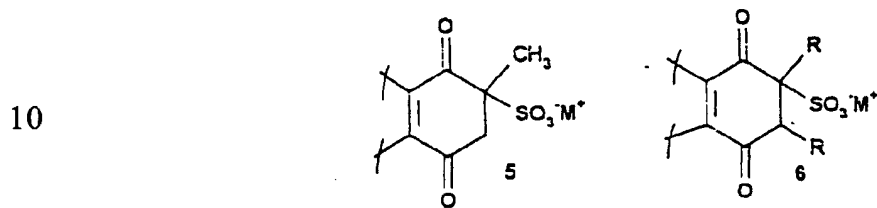
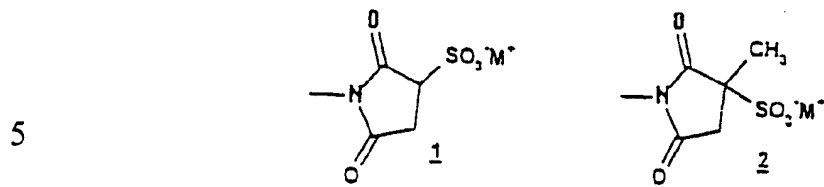
25 37. 一种喷墨油墨组合物，包括 a) 权利要求 1 的改性碳产品和 b) 非水性或水性载体。

38. 权利要求 37 的喷墨油墨组合物，其中所说的碳为炭黑、石墨、碳纤维、玻璃碳、细分的碳、活性炭或其混合物。

39. 权利要求 38 的喷墨油墨组合物，其中所说的碳为炭黑。

30 40. 权利要求 1 的改性碳产品，其中所说的离子或可电离的基团包括环状或杂环基。

41. 权利要求 40 的改性碳产品，其中所说的离子或可电离基团为



15 其中 R 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{12}$  取代或未取代烷基， $C_2$ - $C_{12}$  取代或未取代链烯基、氟乙基、或取代或未取代的  $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基或烷芳基。

42. 一种油墨组合物，包括 a) 权利要求 40 的改性碳产品和 b) 非水性或水性载体。

20 43 一种涂料组合物，包括 a) 权利要求 40 的改性碳产品和 b) 非水性或水性载体。

44. 一种喷墨油墨组合物，包括 a) 权利要求 40 的改性碳产品和 b) 非水性或水性载体。

用于油墨和涂料的具有  
离去基团的改性碳产品及其组合物

5 本发明领域

本发明涉及改性碳产品及含该改性碳产品的油墨和涂料。

相关技术的描述

10 目前，绝大部分黑色颜料为炭黑，如可以干燥粉末形式、挤水色浆或液体浓缩物形式用作着色剂的炉法炭黑。通常，着色剂的形式影响色彩、持久性、疏松性(bulk)、不透明度、光泽、流变性、最终用途和印刷质量。

15 目前所用的有很多种类的油墨。这些油墨的类型包括印刷油墨、紫外线固化油墨、圆珠笔油墨、和打印油墨。通常，油墨可通过凸版印刷、平版印刷、苯胺印刷、凹版印刷、丝网印刷、模板印刷、复印和静电印刷施用。因此可发现油墨在诸如报纸、杂志、商业折叠纸盒、书籍、波纹纸盒、纸袋、包装物、标签、金属容器、塑料容器、塑料膜、箔、层压制品、食品垫块、卫生纸、纺织品等中的最终用途。McGraw-Hill 科学技术大全, Vol.7 p.159-164 进一步提供了可市购的油墨类型和其用途，这部分内容这里都作为参考引入。

20 涂料也可包含颜料，并用于各种表面的装饰、防护和功能处理。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。其它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，其它涂料保护罐中的食物和饮料。硅片、印刷电路板、输送信号的导波纤维上的涂料，以及录象带和计算机磁盘上的磁性涂料属于所谓涂料在高科技上的应用。

30 用于含水油墨和涂料的水性漆料类型包括其中粘合剂溶于水的那些漆料，其中粘合剂以胶体形式分散的那些漆料，和其中乳化剂乳化形成乳胶的那些漆料。粘合剂与挥发性液体的混合物称为漆料，它可为溶液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。表面活性剂可用作颜料分散剂。水性涂料的各组分和其制备方法进一步公开于聚合物、科学和工程简明大全, p 160-171 (1990)中, 这里作为参考引入。

5 非水性油墨和涂料用于水性漆料不适合的很多领域, 例如, 印在疏水性、无孔基材如金属、玻璃或塑料上的油墨必须快速干燥。因此, 经常用溶剂如酮、酯、醇或烃代替水。这些溶剂基油墨在工业上广泛用于印制纸版箱和各种金属或塑料容器和部件的标签。具体的例子包括新油墨组合物和卷筒胶印光泽热定型油墨组合物。

10 还要求油墨和涂料在某些环境下是耐水的。在这些情况下, 耐水性树脂可溶于油墨和涂料配料的非水溶剂中, 以在干燥后提供所需的耐水性。这些非水性涂料的主要用途是用于金属和塑料汽车配件上。

#### 本发明概述

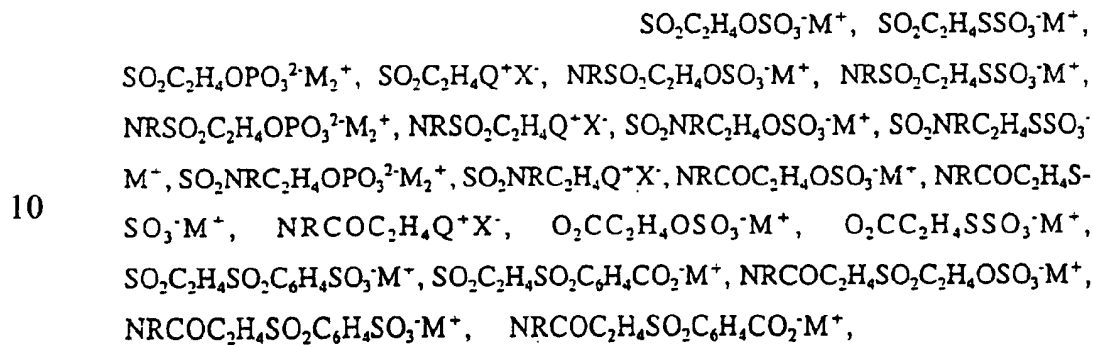
15 本发明涉及一种包括已连接至少一个有机基团的碳的改性碳产品, 其中该有机基团包括 a)至少一个芳族基团或  $C_1-C_{12}$  烷基和 b)具有式-AG-Sp-LG-Z 的基团, 其中 AG 是活化基团, Sp 是有助于活化基团促进离去基团除去效果的间隔基。LG 是离去基团, 且 Z 是抗衡离子。芳基或  $C_1-C_{12}$  烷基直接与碳连接。本发明还涉及包括上述改性碳产品的涂料或油墨组合物。

20 这里使用的碳可为结晶或无定形类型。其例子包括但不限于石墨、炭黑、碳纤维、玻璃碳和活性炭(activated charcoal)或活性炭(activated carbon)。上述碳的微细形式是优选的; 还可以使用不同碳的混合物。

#### 优选实施方案的描述

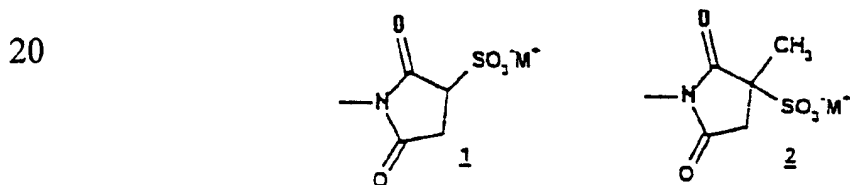
25 本发明的改性碳产品包括已连接至少一个有机基团的碳, 其中该有机基团包括 a)至少一个芳族基团或  $C_1-C_{12}$  烷基和 b)具有式-AG-Sp-LG-Z 的基团, 其中 AG 是活化基团, Sp 是有助于活化基团促进离去基团除去效果的间隔基。LG 是离去基团, 且 Z 是抗衡离子。活化基团可为促进离去基团除去的任何基团。活化基团的例子包括但不限于:  $-SO_2-$ ,  $-NRSO_2-$ ,  $-NRCO-$ ,  $-O_2C-$ ,  $-SO_2NR$  等。R 独立地为氢、 $C_1-C_{12}$  取代或未取代烷基,  $C_2-C_{12}$  取代或未取代链烯基、氰乙基、或取代或未取代的  $C_7-C_{20}$  芳烷基或烷芳基。间隔基优选是在邻近-AG 的碳上具有至少一个氢的任意亚乙基或取代的亚乙基。  
30 该离去基团是可以从连接到碳着色剂或颜料上的有机基团上除去的任意基团。离去基团从连接到碳产品的有机基团除去后, 减少了仍连在碳产

品上的离子基团或可电离的基团的数目。离去基团的例子包括但不限于： $-\text{OSO}_3^-$ 、 $-\text{SSO}_3^-$ 、 $-\text{OPO}_3^{2-}$ 、 $\text{Q}^+$ 等。 $\text{Q}^+$ 是 $\text{NR}_3^+$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+$ 或N-取代的杂环，如吡啶鎓。芳族基团或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基直接与碳连接且对在碳上存在的有机基团的量没有限制。优选在碳上该有机基团的存在量为约0.10至约4.0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ，更优选为约2.0至3.3  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ，以碳的CTAB或t-面积计。适宜的式-AG-Sp-LG-Z的离子或可电离的基团包括但不限于：

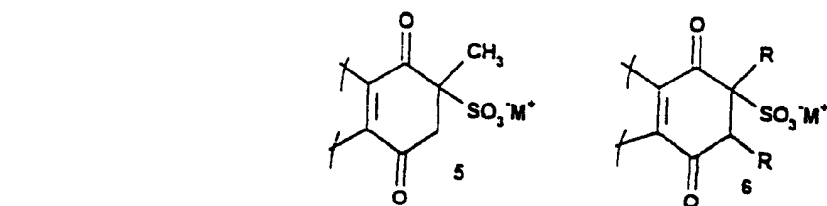


其中R独立地为氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 取代或未取代烷基， $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ 取代或未取代链烯基、氟乙基、或 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ 取代或未取代芳烷基或烷芳基；M是H，或碱金属离子，如Li, Na, K, Cs,或Rb,以及Q如上定义。X是卤离子或衍生于矿物酸或有机酸的阴离子。

也可使用通常所述和上面特别提及的杂环和环状离子或可电离的基团，如N-取代的杂环。特定的例子包括但不限于：



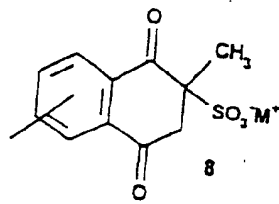
在上述的N-环式中， $\text{SO}_3^-$ 是LG， $\text{M}^+$ 是抗衡离子。AG-Sp是N-环的例子包括：



其中R定义如上，且“波浪”线表示连接到有机基团，如芳香基。更具体的



例子为:



5

其中直线代表连接到碳产品上。在高温或碱性条件下，这些环型结构可释放出亚硫酸根离子。

10 优选的有机基团是  $C_6H_4SO_2C_2H_4OSO_3^- Na^+$ 。当把碳产品例如置于含水油墨或涂料制剂中时，该离子或可电离的基团的 LG-Z 优选通过消除反应从碳产品上除去。消除反应在一般时间在加热或不加热下进行。这种消除反应的例子是  $SO_2C_2H_4OSO_3M^+$  与  $(CH_3)_2NC_2H_4OH$  反应形成  $SO_2CH_2 = CH_2$  基团和  $M^+H(CH_3)_2N^+C_2H_4OH SO_4^{2-}$ 。可制备含有一种或多种这些改性碳产品和适宜有机溶剂或水性介质如水的水性或非水性油墨和涂料组合物或制剂。当  
15 这些改性碳产品含在涂料制剂中且发生了消除反应时，改性碳产品包括连接上至少一个有机基团的碳，其中有机基团包括 a) 至少一个芳族基团或  $C_1-C_{12}$  烷基和 b) 具有式  $-AG-CH = CH_2$ ， $-AG-C_2H_4OH$  或  $-AG-C_2H_4-O-C_2H_4-AG-$  的基团，其中每个 AG 可相同或不同并连接到碳上。含有这些改性碳产品的油墨和涂料也可是本发明的一部分。

20 这里使用的碳可为结晶或无定形类型。其例子包括但不限于石墨、炭黑、玻璃碳、活性炭(activated charcoal)、碳纤维、活性炭(activated carbon)和其混合物。上述碳的微细形式是优选的；还可以使用不同碳的混合物。

25 可通过碳与重氮盐在液体反应介质中反应使至少一个有机基团与碳连接，来制备改性碳产品。重氮盐可含有待与碳连接的有机基团。重氮盐为具有一个或多个重氮基团的有机化合物。优选的反应介质包括水、任何含水介质和任何含醇介质。水是最优选的介质。其中碳为炭黑的改性碳产品的例子和制备这些产品的各种优选方法描述于发明名称为“炭黑与重氮盐的反应、所得的炭黑产品及其用途”的 US 专利申请流水号 no. 08/356,660(申请日 1995 年 12 月 15 日)和其部分继续申请 US 专利申请流水号 no.  
30 08/572,525(申请日 1995 年 12 月 14 日)中，这两份申请这里作为参考引入。其中碳不为炭黑的改性碳产品的例子和制备这些产品的各种优选方法描述

于发明名称为“碳物质与重氮盐的反应产品和所得的碳产品”的 US 5,554,739、WO 96/18696 和 WO 96/18688 中，所有这些文献这里都作为参考引入。

在上述改性碳产品的优选制备方法中，仅要求重氮盐足够稳定以使其与碳反应。因此，可用其它情况下认为是不稳定和要分解的一些重氮盐进行反应。一些分解过程将与碳和重氮盐之间的反应竞争并会降低与碳原子连接的有机基团的总数。此外，该反应可在许多重氮盐容易分解的高温下进行。高温还可有利地提高重氮盐在反应介质中的溶解性并改进其在工艺中的操作性。然而，高温会导致一些重氮盐因其它分解过程造成的损失。重氮盐可在现场制备。本发明的改性碳产品优选不含副产品或未连接的盐。

在优选的制备方法中，炭黑可与容易搅拌的稀含水淤浆形式的重氮盐反应，或在形成炭黑粒料的合适量的水存在下反应。若需要，炭黑珠粒可用常规造粒技术形成。其它碳可类似地与重氮盐反应。此外，例如当将采用除炭黑外的碳的改性碳产品用于非水性油墨和涂料中时，在优选的方法中碳优选应在与重氮盐反应前磨成细颗粒以防止改性碳产品在油墨和涂料中的不想要的沉淀。此外，当将采用除炭黑外的碳的改性碳产品用于喷墨油墨中时，在优选的方法中碳优选应在与重氮盐反应前磨成细颗粒以防止改性碳产品在油墨中的不想要的沉淀。当在碳上使用低含量的有机基团时必须要在喷墨油墨中使用另一稳定颗粒的方式。其中一种方式可使用聚合物分散剂。

如上所述，有机基团包括芳族基团或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基。芳族基团包括但不限于含一个或多个环的不饱和环烃。芳族基团可为取代或未取代的。芳族基团包括芳基(例如苯基、萘基、蒽基等)，和杂芳基(咪唑基、吡唑基、吡啶基、噻吩基、噻唑基、呋喃基、三嗪基、吲哚基等)。  $C_1$ - $C_{12}$  烷基可为支化或未支化的，优选乙基。

其它另外的有机基团也可连接到本发明的碳产品上。这些另外的有机基团包括 a)至少一个芳族基团或  $C_1$ - $C_{12}$  烷基和 b)离子基团或可电离的基团，其中该离子基团或可电离基团不从有机基团除去。优选这些另外的但为任选的离子或可电离的基团的浓度低于  $2.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。这些可电离的基团在使用介质时能形成离子基团。离子基团可为阴离子或阳离子，可电离基

团可形成阴离子或阳离子。可以连接的其它另外的有机基团的例子包括但不限于：例如， $C_6H_4SO_3^-Na^+$ 和 $C_6H_4CO_2^-Na^+$ 。其它例子介绍于 U.S 专利 5,571,311 和 5,630,868 中和同时待审的 U.S 申请 08/572,542,08/663,707,08/663,694 中，所有这些文献全文引入作为参考。

5 本发明改性碳产物的分散液在加入稳定剂或缓冲剂如苯甲酸钠或乙酸钠下对过早的消除或水解是稳定的。这些稳定剂或缓冲剂在水溶液中通常以提高这些分散液的稳定性的量而存在，并优选低于约 0.05M。除了式-AG-Sp-LG-Z 外还含有连接的羧酸根的碳产品可具有改进的稳定性。

10 本发明的改性碳产品可用于水性和非水性油墨和涂料配料中。通常，油墨包括着色剂或颜料及调节粘度和干燥性的溶剂。油墨还可非必要地包括在印刷期间起到载体作用的漆料或清漆和/或改进印刷性能、干燥性等的添加剂。对于油墨性能、制备方法和用途的一般性讨论，参见印刷手册，第 5 版，R.H. Leach 等人编著(Chapman&Hall, 1993)。其它已知的油墨添加剂可加入到油墨配料中。使用未改性碳产品和改性碳产品的混合物也在本发明的范围内。

15 本发明的改性碳产品可采用标准技术以预分散体或固体形式加入油墨配料中。使用本发明的改性碳产品可通过降低配料的粘度而具有显著的优点并节省费用。还可在配料中加入更多的碳产品。还可降低研磨时间。本发明的改性碳产品还可提供改进的黑色、蓝色调和光泽。

20 上述改性碳产品还可用于非水性涂料组合物如漆或面漆中。因此，本发明的一个优选实施方案是含合适溶剂和本发明的改性碳产品的涂料组合物。其它常规涂料添加剂可加入非水性涂料组合物如粘合剂中。

25 非水性涂料配料可根据最终用途的情况和需要在宽范围内变化。通常，涂料体系含至多 30 wt % 的碳。树脂含量可在宽范围内变化，最多接近 100 %。例子包括丙烯酸、醇酸、氨基甲酸酯、环氧、纤维素等。溶剂含量可在 0 至 80 % 内变化。例子包括芳烃，脂族烃，醇、多醇、酮、酯等。两类其它一般性添加剂为填料和改性剂。填料的例子为其它着色颜料(例如  $TiO_2$ 、酞青蓝等)、粘土、滑石、二氧化硅和碳酸盐。加入的填料量可高达 60 %，取决于最终要求。改性剂的例子为流平助剂和杀生物剂，其加入量  
30 通常低于 5 %。本发明的改性碳产品可用标准技术以预分散体或固体形式加入非水性涂料组合物中。

加入含本发明改性碳产品的组合物中的非水性介质包括但不限于三聚氰胺-丙烯酸酯树脂、三聚氰胺-醇酸树脂、氨基甲酸酯-硬化醇酸树脂、氨基甲酸酯-硬化丙烯酸酯树脂等。本发明的改性碳产品还可用于含水乳液漆料中。在这些类型的漆料中，具有一含颜料的非水性部分，其中该非水性部分分散于含水漆料中。因此本发明的改性碳产品可用作随后分散入含水乳液漆料中的非水性部分。

本发明的改性碳产品还可用于水性油墨和涂料配料中。水介质包括水与其它水混溶或水分散物质(如醇)的混合物。因此，本发明提供一种包括水和本发明的改性碳产品的水性油墨组合物。其它已知水性油墨添加剂可加入水性油墨配料中。如上所述，油墨可由上述各种组分组成。例如在 US 2,833,736、3,607,813、4,104,833、4,308,061、4,770,706 和 5,026,755 中还公开了各种水性油墨组合物，这些文献这里都作为参考引入。

本发明的改性碳产品也可用于喷墨油墨配料中。在 U.S 专利 5,571,311 和 5,630,868 中所述的添加剂和配料可与本发明的改性碳产品一起使用。

本发明的改性碳产品可用标准技术以预分散体或固体形式加入水性油墨配料中。

苯胺印刷油墨代表一类水性油墨组合物。水性油墨通常包括颜料、着色剂、粘合剂和溶剂。本发明的改性碳产品可用着水性油墨着色剂。本发明的改性碳产品用于水性报纸油墨中。例如，水性报纸油墨组合物包括水、本发明的改性碳产品、树脂和常规添加剂如消泡添加剂或表面活性剂。

本发明的改性碳产品还可用于水性涂料组合物如漆或面漆中。因此，本发明的一个实施方案是改进的含水涂料组合物，它包括水、树脂和本发明的改性碳产品。其它已知的含水涂料添加剂可加入水性涂料组合物中。例如，参见 McGraw-Hill 科技大全，第 5 版(McGraw-Hill, 1982)，这里作为参考引入。还可参见 US5,051,466、5,319,044、5,204,404、5,051,464、4,692,481、5,356,973、5,314,945、5,266,406 和 5,266,361，所有这些文献这里都作为参考引入。本发明的水性组合物还可包括其它着色颜料(例如 TiO<sub>2</sub>、酞菁蓝等)、粘土、滑石、二氧化硅和碳酸盐。本发明的改性碳产品可用标准技术以预分散体或固体形式加入水性涂料组合物中。

油墨和涂料可用于各种领域，在本发明水性油墨和涂料中，改性碳产品的存在量低于或等于油墨或涂料的 20 %。在本发明范围内还可以使用未

改性碳与本发明改性碳产品的混合物。下述常规添加剂可加入分散体中以进一步改进水性油墨或涂料的性能。

本发明的改性涂料还可用于其中油墨配料基于溶剂、水、或水乳液的喷墨油墨中。

5 下面的实施例用于说明，而不是限制本发明的保护范围。

用 ASTM D-4820 获得 BET 氮表面积。用 ASTM D-2414 获得 CATB 面积。油墨和涂膜的光学性能用如下仪器测量：L\*a\*b\*值用 Hunter Scan 6000(10°, D65 CIELAB 色空间仪)。

10 氮和外表面积(t-面积)按照 ASTM D-3037 中描述的样品制备和测量步骤测定。在该测量中，氮气吸收等温线延伸至 0.55 相对压力。相对压力为压力(P)除以饱和压力(P<sub>0</sub>, 氮气冷凝时的压力)。吸收层厚度(t, 单位埃)用如下关系式计算：

$$t = 0.88 (P/P_0)^2 + 6.45 (P/P_0) + 2.98$$

15 然后将吸收的氮气体积(v)相对于 t 作图，在 t 值点 3.9 与 6.2 埃之间拟合一直线。t-面积由该直线的斜率按如下公式获得：

$$t\text{-面积, m}^2/\text{g} = 15.47 \times \text{斜率}$$

炭黑产品上的硫含量通过在对各样品进行 Soxhlet 洗涤后的燃烧分析测定。连接上的硫的 mmol 数通过与未处理的炭黑的分析结果测定相减而得到。

20

### 实施例 1

#### 制备炭黑产品

25 该实施例介绍制备称为 A-J 的炭黑产品。对于每一个样品，将具有 CTAB 表面积 361 m<sup>2</sup>/g 和 DBPA 117 ml/100 g 的炭黑 10g 加入到对氨基苯磺酸和 4-氨基苯基硫酸根合乙基砵(APSES)(其量如下表所示)在约 90g 水中的在约 70°C 下搅拌的溶液中。将亚硝酸钠在数 mL 水中的溶液在一分钟内加入，并将混合物在 70°C 下搅拌 1 小时。生成的分散液含有具有已连接 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>和/或 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>基团的炭黑产品。

| 实施例 | 对氨基苯磺酸,g | APSES, g | NaNO <sub>2</sub> , g |
|-----|----------|----------|-----------------------|
| A   | 0.61     | 1.49     | 0.61                  |
| B   | 0.00     | 4.08     | 1.01                  |
| C   | 1.30     | 0.90     | 0.74                  |
| D   | 1.75     | 1.24     | 1.00                  |
| E   | 0.87     | 2.14     | 0.87                  |
| F   | 1.96     | 0.37     | 0.87                  |
| G   | 1.37     | 0.25     | 0.61                  |
| H   | 0.00     | 3.00     | 0.74                  |
| I   | 1.85     | 0.00     | 0.74                  |
| J   | 2.50     | 0.00     | 1.00                  |

### 实施例 2

#### 制备炭黑产品

将 300 g 具有 CTAB 表面积 350 m<sup>2</sup>/g 和 DBPA 120 ml/100 g 的炭黑和对氨基苯磺酸(SA)和 4-氨基苯基硫酸根合乙基砒(APSES)(其量如下表所示)加入直径 8 英寸的销钉式造粒机中。将该造粒机在 100 rpm 下旋转 1 分钟。在 65 °C 下加入去离子水和亚硝酸钠的溶液并使造粒机在 600 rpm 下转动 1 分钟。加入另外 5g 水并在 600 rpm 下再转动 1 分钟。在现场生成氢氧化 4-磺基苯重氮盐内盐和/或氢氧化 4-(2-硫酸根合乙基)磺基苯重氮盐内盐并使其与炭黑反应。产品已连接有对-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup>和/或对-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup>基团。把选择的样品在 0.5M 氢氧化钠中煮沸 1 小时并用水在 Soxhlet 萃取仪中萃取过夜、干燥并分析其含硫量来确定连接的砒的量。

| 实施例 | SA, g | APSES, g | NaNO <sub>2</sub> , g | H <sub>2</sub> O, g | 总处理量,<br>μmol/m <sup>2</sup> | 连上的砒<br>μmol/m <sup>2</sup> |
|-----|-------|----------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 2A  | 0     | 122      | 31.0                  | 253                 | 4.14                         | 3.26                        |
| 2B  | 0     | 106      | 26.9                  | 253                 | 3.60                         | 2.88                        |
| 2C  | 0     | 90.2     | 22.8                  | 253                 | 3.06                         | 2.69                        |
| 2D  | 26.5  | 63.7     | 26.9                  | 229                 | 3.62                         | -                           |
| 2E  | 24.1  | 57.8     | 22.8                  | 253                 | 3.29                         | -                           |

实施例 3制备炭黑产品

将 300 g 具有 CTAB 表面积  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  和 DBPA 120 ml/100 g 的炭黑和 66.1g 对氨基苯磺酸加入直径 8 英寸的销钉式造粒机中。将该造粒机在 100 rpm 下旋转 1 分钟。在  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  下加入去离子水(228.5g)和亚硝酸钠(26.9g)的溶液并使造粒机在 600 rpm 下转动 1 分钟。加入另外 5g 水并在 600 rpm 下再转动 1 分钟。在现场生成氢氧化 4-磺基苯重氮盐内盐并使其与炭黑反应。干燥样品并用甲醇在 Soxhlet 萃取仪中萃取过夜、干燥并分析其含硫量。该产品已连接有对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$  基团。

10

实施例 4制备炭黑产品

将 100 份/小时具有 CTAB 表面积  $361 \text{ m}^2/\text{g}$  和 DBPA 117 mL/100 g 的炭黑与对氨基苯磺酸和亚硝酸钠水溶液投入连续操作的销钉式造粒机中。将所得物质干燥得到已连接对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  基团的炭黑产品。

| 实施例 | 对氨基苯磺酸, 份/小时 | $\text{NaNO}_2$ , 份/小时 |
|-----|--------------|------------------------|
| 4A  | 25           | 10                     |
| 4B  | 18           | 7.2                    |

15

实施例 5炭黑产品用于涂料组合物中

本实施例说明在热固性丙烯酸组合物中使用实施例 1 中的炭黑产品。按如下方法制备涂料组合物:

组合物 A: 把水(289g), 0.5g Patco 845 消泡剂和 17g 二甲基乙醇胺使用低剪切混合器混合 5 分钟。加入 Cargill 17-7241 丙烯酸酯树脂(172g)和 21.5g SURFYNOL CT136 表面活性剂并把该组合物用低剪切混合器混合 10 分钟。Patco 845 消泡剂购自于 American Ingredients Co., Kansas City, MO。Cargill 17-4271 丙烯酸酯树脂购自于 Cargill Inc., Minneapolis, MN。SURFYNOL CT 136 是 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA 的注册商标。

组合物 B: 把水(61.0g), 84.4g Cargill 17-7241 丙烯酸酯树脂, 10.1g 二甲

基乙醇胺, 19.8g Cargill 23-2347 蜜胺树脂和 1.14gBYK-306 表面活性剂使用低剪切混合器混合 10 分钟。Cargill 23-2347 蜜胺树脂购自于 Cargill Inc., Minneapolis, MN。BYK-306 是 BYK-Chemie USA, Wallingford 制造并销售的表面活性剂的注册商标。

- 5 组合物 C: 如下制备实施例 1 的炭黑产品的 2 % 重量的分散液: 把该炭黑加入到水中并在低剪切下搅拌约 15 分钟。这种分散液(12.5g)与 3.2g 组合物 A 和 9.3g 组合物 B 用磁力棒搅拌约 20 分钟。让涂料组合物在使用前静止的指定的时间。

- 10 用具有氮表面积  $560 \text{ m}^2/\text{g}$  和 DBPA 100 ml/100 g 以及挥发物含量为 9.5% 的炭黑制备对照涂料组合物。把组合物 A(28.2g), 19.4g 水, 2.6g 炭黑和 155g #550 钢珠在油漆振荡器的 1/2 品脱罐中振荡 3 小时。过滤后, 把这种材料加入到 19.3g 组合物 B 中并把该混合物用磁力棒搅拌约 15 分钟。让涂料组合物在使用前静止的指定的时间。

- 15 用 3 密尔 Bird 涂布仪把涂料涂在 Leneta 纸上并在  $163 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 15 分钟。涂布透明涂层并再次干燥样品。测定  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值并与对照炭黑相比较。下表表明: 当使用具有连上对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$  基团的炭黑产品时, 得到具有改善黑度的涂层。

| 来自实施例的炭黑 | 时间(天) | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ |
|----------|-------|--------------|--------------|--------------|
| A        | 9     | -0.51        | 0.10         | -0.09        |
| B        | 9     | -0.29        | 0.07         | 0.26         |
| C #      | 7     | -0.23        | 0.02         | 0.21         |
| D# #     | 7     | 0.04         | -0.02        | 0.08         |
| D# #     | 9     | -0.16        | 0.09         | -0.12        |
| E        | 7     | -0.41        | 0.02         | 0.14         |
| F        | 7     | 0.08         | -0.07        | 0.11         |
| F        | 9     | -0.03        | 0.19         | -0.18        |
| G        | 7     | -0.32        | -0.02        | 0.10         |
| H        | 7     | -0.24        | 0.23         | 0.22         |
| I        | 7     | 0.21         | 0.09         | 0.20         |
| J        | 7     | 0.07         | -0.15        | 0.16         |



# 为三次实验的平均值

## 为二次实验的平均值

### 实施例 6

#### 炭黑产品用于

#### 涂料组合物中

5

本实施例说明在实施例 5 的水性涂料组合物中使用实施例 1B 中的炭黑产品。如实施例 5 制备和评估涂料，除了在不同时间涂布和用和不用透明涂料来评估外。其结果表明：当让该液体涂料制剂在使用前静止一段时间时，改善了涂料的黑度。

| 时间    | 有透明涂层        |              |              | 无透明涂层        |              |              |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|       | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ |
| 1 小时  | 0.34         | 0.19         | 0.40         | 0.36         | 0.30         | 0.34         |
| 21 小时 | 0.01         | 0.15         | 0.27         | 0.14         | 0.15         | 0.26         |
| 3 天   | -0.28        | -0.06        | 0.17         | -0.31        | 0.08         | 0.26         |
| 7 天   | -0.40        | 0.00         | 0.04         | -0.20        | 0.21         | 0.32         |
| 9 天   | -0.29        | 0.07         | 0.26         | -0.24        | 0.05         | 0.47         |

10

### 实施例 7

#### 炭黑产品用于

#### 涂料组合物中

本实施例说明在水溶性热固性丙烯酸组合物中使用实施例 2-4 中的炭黑产品。按如下方法制备涂料组合物：

15 组合物 A：把水(289.2g),0.4g Patco 845 消泡剂和 17g 二甲基乙醇胺使用低剪切混合器混合 5 分钟。加入 Cargill 17-7241 丙烯酸酯树脂(86.0g)和 10.7g SURFYNOL CT136 表面活性剂并把该组合物用低剪切混合器混合 10 分钟。

20 组合物 B：把水(685.5g),230.2g Cargill 17-7241 丙烯酸酯树脂, 27.4g 二甲基乙醇胺, 54.0 份 Cargill 23-2347 蜜胺树脂和 3.0 份 BYK-306 表面活性剂使用低剪切混合器混合 10 分钟。

组合物 C：如下制备实施例 2B 的炭黑产品的 10 % 重量的分散液：把该炭黑加入到水中并在低剪切下搅拌约 15 分钟。这种分散液(2.5g)与 3.2g 组合物 A 和 19.3g 组合物 B 用磁力棒搅拌约 20 分钟。让涂料组合物在使用

前静止的指定的时间。

用实施例 5 的方法评估涂料并与对照炭黑相比较。下表表明：当使用具有连上  $C_6H_4SO_2C_2H_4OSO_3^- Na^+$  基团的实施例炭黑产品时，得到具有改善黑度的涂层。

| 来自实施<br>例的炭黑 | 时间<br>天 | SA 处理量,<br>$\mu\text{mol}/\text{m}^2$ | APSES 处理量,<br>$\mu\text{mol}/\text{m}^2$ | 总处理量,<br>$\mu\text{mol}/\text{m}^2$ | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ |
|--------------|---------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 2A           | 5       | 0                                     | 4.14                                     | 4.14                                | -0.40        | 0.12         | 0.18         |
| 2B           | 2       | 0                                     | 3.60                                     | 3.60                                | -0.61        | 0.05         | 0.03         |
| 2B           | 5       | 0                                     | 3.60                                     | 3.60                                | -0.61        | 0.12         | 0.05         |
| 2C           | 5       | 0                                     | 3.06                                     | 3.06                                | -0.47        | 0.02         | 0.07         |
| 2D           | 5       | 1.46                                  | 2.16                                     | 3.62                                | -0.32        | 0.05         | 0.14         |
| 2E           | 5       | 1.33                                  | 1.96                                     | 3.29                                | -0.44        | -0.07        | 0.17         |
| 3            | 5       | 3.63                                  | 0  | 3.63                                | 0.27         | -0.02        | 0.10         |
| 4A           | 5       | 4.14                                  | 0  | 4.14                                | 0.30         | -0.06        | 0.14         |
| 4B           | 5       | 2.97                                  | 0  | 2.97                                | 0.02         | 0.186        | -0.01        |

5

### 实施例 8

#### 炭黑产品用于 涂料组合物中

本实施例说明在类似于实施例 5 的水性涂料组合物中使用实施例 2B 中的炭黑产品。按如下方法制备涂料组合物：

10 组合物 A：把水(57.8g),0.1g Patco 845 消泡剂和胺使用低剪切混合器混合 5 分钟。加入 Cargill 17-7241 丙烯酸酯树脂(34.4g)和 4.3g SURFYNOL CT136 表面活性剂并把该组合物用低剪切混合器混合另外 10 分钟。

15 组合物 B：把水(342.7g),115.1g Cargill 17-7241 丙烯酸酯树脂,胺, 27.0g Cargill 23-2347 蜜胺树脂和 1.5g BYK-306 表面活性剂使用低剪切混合器混合 10 分钟。

组合物 C：如下制备实施例 2B 的炭黑产品的 10 % 重量的分散液：把该炭黑加入到水中并在低剪切下搅拌约 15 分钟。这种分散液(2.5g)与 3.2g 组合物 A 和 19.3g 组合物 B 用磁力棒搅拌约 20 分钟。让涂料组合物在使用前静止的指定的时间。

用实施例 5 的方法评估涂料并与实施例 5 的对照炭黑相比较。

| 胺               | 用于组合物 A 的<br>胺重量, g | 用于组合物 B 的<br>胺重量, g | 时间<br>小时 | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ |
|-----------------|---------------------|---------------------|----------|--------------|--------------|--------------|
| 三乙基胺            | 3.9                 | 15.5                | 1        | -0.05        | 0.06         | -0.05        |
| 三乙基胺            | 3.9                 | 15.5                | 120      | -0.28        | 0.17         | 0.15         |
| 2-氨基-2-<br>甲基丙醇 | 3.4                 | 13.7                | 1        | 0.82         | 0.38         | 0.82         |
| 2-氨基-2-<br>甲基丙醇 | 3.4                 | 13.7                | 120      | -0.07        | 0.05         | 0.24         |

### 实施例 9

#### 制备炭黑产品

5 将 100 份/小时具有 CTAB 表面积  $361\text{m}^2/\text{g}$  和 DBPA  $117\text{ mL}/100\text{ g}$  的炭黑与 35 份/小时对氨基苯基硫酸根合乙基砷和 100.4 份/小时亚硝酸钠的 9 % 水溶液投入连续操作的销钉式造粒机中。所得物质连上  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$  基团。

### 实施例 10

#### 炭黑产品用于

#### 涂料组合物中

10

本实施例说明在实施例 5 的水性涂料组合物中使用实施例 9 中的炭黑产品。制备涂料并在 8 天后如实施例 5 加以评估。涂料的  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$  值分别为 -0.43, 0.00 和 0.15。

15 本领域熟练技术人员通过理解这里公开的本发明说明书和实施方式, 对于本发明的其它实施方案将是显而易见的。说明书和实施例仅认为是举例性的, 本发明的真正范围和精神在后面的权利要求中给出。