

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09B 67/00

C09D 11/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819253.5

[43] 公开日 2005 年 9 月 28 日

[11] 公开号 CN 1675314A

[22] 申请日 2003.8.7 [21] 申请号 03819253.5

[30] 优先权

[32] 2002.8.16 [33] EP [31] 02405705.1

[86] 国际申请 PCT/EP2003/008754 2003.8.7

[87] 国际公布 WO2004/018565 英 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.8

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 D·S·H·史密斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 赵苏林

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 改变水性颜料分散体流变学的方法

[57] 摘要

提供了一种改善水性颜料组合物的流变性能的方法，包括以 16 - 100kHz 的频率对水性颜料分散体或悬浮液进行超声处理。所得颜料组合物表现出改善了的、更经济的加工性能，例如显著的颗粒(颜料)承载量和降低的粘度，从而在用其制备诸如油墨或涂料的着色剂组合物时导致明显的优点。

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

1. 一种改善水性颜料组合物的流变性能的方法，包括以 16 - 100kHz 的频率对水性颜料分散体或悬浮液进行超声处理。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中颜料组合物含有有机或无机颜料，或它们的混合物。
3. 根据权利要求 2 的方法，其中有机颜料是单偶氮、双偶氮、偶氮甲碱、萘酚 (β -萘酚) 或金属配位颜料，例如酞菁和偶氮甲碱金属配位颜料。
4. 根据权利要求 2 的方法，其中无机颜料是氧化钛颜料、氧化铁和氢氧化铁颜料、氧化铬颜料、尖晶石型煅烧颜料、铬酸铅颜料、钒酸铋颜料、炭黑和普鲁士蓝。
5. 根据权利要求 1 至 4 任何一项的方法，其中水性颜料组合物的固体含量为组合物重量的 20 - 70%，优选 30 - 70%。
6. 根据权利要求 1 至 5 任何一项的方法，其中水性颜料组合物还含有添加剂，包括聚合物、分散体、消泡剂和生物杀伤剂。
7. 根据权利要求 1 至 6 任何一项的方法，其中超声波处理在流过、一次通过或再循环系统中进行约 5 秒至 5 分钟，优选约 5 秒至约 2 分钟。
8. 根据权利要求 1 至 7 任何一项的方法，其中超声波的频率为 16 - 40kHz，优选 16 - 20kHz。
9. 用超声波能量改善水性颜料组合物的流变性能的方法。
10. 根据权利要求 1 至 9 任何一项的工艺 (方法) 获得的流变性能改善的水性颜料组合物。
11. 根据权利要求 10 的水性颜料组合物在制备着色剂组合物，优选油墨或涂料中的用途。

改变水性颜料分散体流变学的方法

本发明涉及通过超声处理制备流变特性改善的水性颜料组合物，
5 特别是有机或无机颜料的水性分散体或悬浮液的方法。

WO 00/24679 公开了一种通过使用化学生物杀伤剂与超声处理结合，从水性颜料组合物中去除微生物污染的方法。然而并未提供超声能量可用于实现根据本发明的效果的教导，即除了粘度降低（流变学得到改善）以外，还增加了所得颜料组合物的固体含量。这两种性能
10 对于更经济地处理所制备的诸如油墨或涂料的颜料组合物和着色剂组合物是非常需要的。

因此，本发明的主要目的是改善水性颜料组合物的流变性能。本发明的其他目的是改进的颜料组合物及其用法。本发明的这些和其他目的将在以下描述。

15 因此，在本发明的第一个方面，提供了一种改善水性颜料组合物的流变性能的方法，包括以 16 - 100kHz 的频率对水性颜料分散体或悬浮液进行超声处理。

第一个方面也可定义为用超声波（超声能量）改善水性颜料组合物的流变性能的方法。

20 根据本发明的另一个方面，通过超声处理改善水性颜料组合物的流变性能的方法在（较）高流速的（连续）流动体系（采用例如声腔）中，即用较短的处理时间（声腔中的停留时间）进行。

水性颜料组合物是有机或无机颜料的组合物。有机颜料包括但不限于诸如单偶氮、双偶氮、萘酚、二噁嗪酮、偶氮甲碱、偶氮缩合物、
25 金属配位、硝基、perinone、喹啉、蒽醌、苯并咪唑酮、异二氢吲哚、异二氢吲哚酮、喹吡啶酮、羟基蒽醌、氨基蒽醌、蒽嘧啶、阴丹酮、黄烷士酮、皮蒽酮、antanthrone、异紫蒽酮、二酮吡咯并吡咯、吡唑、茈、靛蓝或硫靛颜料的颜料。

也可采用颜料混合物。

30 优选的是以下化学种类的有机颜料：单偶氮（萘酚 AS 颜料：C. I. 颜料红 2 和 23）、双偶氮（二芳基化物黄色颜料：C. I. 颜料黄 12、13、14、17；二芳基化物橙色颜料：C. I. 颜料橙 34）、萘酚（ β -萘酚颜料），

和金属配位颜料，例如酞菁（C. I. 颜料蓝 15、15:1、15:3），以及偶氮甲碱金属配位颜料。

有机颜料的其他细节参见 *Industrial Organic Pigments*, W. Herbst, K. Hunger, 第二版, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5 1997.

无机颜料包括氧化钛颜料、氧化铁和氢氧化铁颜料、氧化铬颜料、尖晶石型煅烧颜料、铬酸铅颜料、钒酸铋颜料、炭黑和普鲁士蓝等。在这方面，还可参考 the Society of Dyers and Colorists 和 The American Association of Textile Chemists and Colorists 发行的染料索引 (C. I.). 10

适用于根据本发明的方法的水性颜料组合物包括有机和无机颜料在水中的分散体和固体悬浮液，其通常还含有增强加工和应用性能的添加剂。

这种添加剂的实例是乙氧基化脂肪醇 (C_8-C_{20})，和诸如辛基-、壬基-或十二烷基酚的烷基 (C_8-C_{18}) 酚，诸如蓖麻油的硫酸酯（土耳其红油）的磺化脂肪酸，磺化萘和它们的衍生物，丙烯酸聚合物（聚丙烯酸）以及与苯乙烯的共聚物，取代的（烷基-、卤代-、氨基取代的）丙烯酸的均聚物和共聚物，或 2-丙烯酸的聚合物，它们都是水溶性的并作为乳液存在。 15

这里定义的术语“固体”包括颜料和染料的颗粒，其中颗粒可以是单独的晶体、晶体的聚集体或从几纳米到几百微米的聚集体与本身是水溶液或乳液的添加剂共同形成的附聚物。悬浮液中可采用任何固体含量。然而，非常高的固体含量，一般大于约 65%，一般就会形成高度粘稠的材料，尽管这种材料可用于本发明的方法，但由于泵送限制而在制造方法中带来特别的困难。同样，高度稀释的悬浮液，一般含有约 5% 以下固体，更容易处理（泵送），但其低固体含量会由于经济原因而限制了它们的应用。因此，本发明的方法中优选采用含有 20 - 70% 固体的固体悬浮液，优选 30 - 60%（重量）的分散体。 25

其他添加剂可以是诸如磷酸三丁酯或聚硅氧烷（聚二甲基硅氧烷）的消泡剂或（化学）生物杀伤剂。 30

根据本发明处理的组合物中可采用任何含量的化学生物杀伤剂。化学生物杀伤剂的含量一般为每百万（ppm）重量分散体约 15 份至约

500ppm, 最优选的是组合物重量的约 50 - 约 250ppm. 此处定义的化学生物杀伤剂指能抑制水基体系中微生物污染物的生长的材料。此处定义的微生物污染物的实例包括格兰氏阳性和格兰氏阴性细菌、酵母和真菌。合适的化学生物杀伤剂包括醛和异噻唑酮。

5 合适的化学生物杀伤剂包括诸如甲醛的醛, 诸如戊二醛 (戊烷-1, 5-二醛) 的二醛, 诸如 N-甲基异噻唑-3-酮或 N-辛基异噻唑啉-3-酮或 1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮的取代的和未取代的异噻唑磷-3-酮、六氟-1, 3, 5-三-(2-羟乙基)-均-三嗪、四羟基甲基磷鎓硫酸盐、二甲基-N-烷基苯并氯化铵、2-(氰硫基甲基)硫代(苯并噻唑), 以及它们的
10 混合物。我们的经验是, 粒状生物杀伤剂的效率与着色剂的化学类型紧密相关。应该明白的是, 在可获得的化学生物杀伤剂范围内, 都比用其他任何颗粒固体分散体更有效。

此处优先选用的化学生物杀伤剂是取代的或未取代的异噻唑啉-3-酮。

15 此处定义的超声波指超出人耳感应的声波, 特别是 16kHz 或以上的声波。其频率范围是 16 - 100kHz, 优选 16 - 40kHz, 最优选 16 - 20kHz。

作为声波, 超声波可在具有弹性性能的固体、液体或气体的任何物质中传播。振动体 (声源) 的运动传播到基材介质的分子上, 每个
20 分子都在声波回到接近其原始位置前将这种运动传递到相邻分子。除了分子位置的变化, 当声波通过介质传播时, 压力也会产生变化。在分子拥挤在一起的层 (例如当分子被压缩时) 的某点处, 其压力高于此时的正常值, 而在各层远离的区域 (膨胀波区域), 其压力低于正常值。如果向液体施加足够大的负压 (这里将是膨胀波的声压), 使
25 得分子间的平均距离超过保持液体完整所必需的临界分子距离, 液体将分裂并产生间隙或空腔。这些间隙或空腔公知的是气泡。这种气泡的产生已经公知了多年, 并由船舶螺旋桨或桨式搅拌机提供了很好的实例, 其中空腔通过叶片在液体中的快速旋转产生。这些空腔或气泡一旦形成就会不断长大, 直至达到最大负压。然而在波随后的压缩中,
30 它们将被迫缩小, 即体积减小, 且其中某些甚至会整体消失。气泡总崩塌时产生的冲击波估计可达到几百个大气压量级, 并相信在紧邻气泡的元件上产生了可观察到的明显腐蚀。

使液体完全破裂并由此产生间隙或空腔需要一定的时间。对于高频声波，产生气泡所需时间会比膨胀波循环期间获得的时间长。例如，在 20kHz 时膨胀波循环持续 25 微秒 (= 0.5 倍频率)，在 12.5 微秒内达到其最大负压，而在 20MHz 时膨胀波循环仅持续 0.025 微秒。因此，
5 可以预计的是，随着频率的增加，在有效工作时间内形成空腔气泡就变得更为困难，而且需要采用（经过这样短时间）更大的声强（即更大的振幅），以保证克服液体的凝聚力。由于在膨胀波循环中需要负压来克服液体中起作用的固有凝聚力，因此粘度的任何增加都将提高空腔的阈值。

10 换能器是一种能将某种形式的能量转换成另一种能量的装置，一个简单的例子是将电能转换成声能的扬声器。超声波换能器被设计成可将机械能或电能转换成高频声波。本发明的方法中可采用的超声波换能器包括电化学换能器和磁致伸缩换能器。

电化学换能器基于压电效应或磁致伸缩效应。压电换能器利用诸如石英的某些晶体的压电效应。通过向压电材料施加快速换向电荷，
15 就会产生振荡。可利用该效应将超声振动从晶体通过其所处介质传播，尽管不可能在每个频率下都有效驱动给定的压电晶体片。仅在颗粒试样的固有共振频率下才能获得理想的性能，这一点取决于颗粒的尺寸。这就是为什么传统的声化学装置都是固定频率，以及为什么对不同频率下的比较研究的报导十分罕见的原因。采用不同类型的压电材料能构建不同功率和频率的超声波发生器。
20

磁致伸缩换能器取决于诸如镍或铁的合适铁磁材料通过施加磁场而产生的尺寸变化。它通常为在线圈中起磁芯作用的棒（或条）形。向线圈施加变化的电流就使条的尺寸产生变化。

25 在工业生产中，工艺类型将决定反应器设计的选择，不管是批次的或（连续）直流的生产。水性颜料分散体可通过各种技术进行超声波处理。“直流”技术本质上指一种连续的操作，其中以单一方向流动且不再第二次通过声谱显示器，但所有材料已完全一次流过。“穿过”技术覆盖了从一个容器“A”到容器“B”的流动，且所有材料均已穿过声谱显示器。通过重新布置容器间的管件，该材料可作为一个
30 整体从容器“B”回到容器“A”。基本点是所有材料穿过机器规定的次数。

最后，“再循环”技术指材料从容器“A”穿过声谱显示仪并连续地回到容器“A”。通过该技术，来自容器“A”的所有材料未必都穿过声谱显示仪，但从统计意义上说，时间越长，就越有可能在整体上穿过至少一次，而某些部分可能已穿过多次，从而得到多次处理。

5 高强度系统可采用多个探针，但更有效的是采用由两个声激活的金属板围绕成一个流动体系形成的声腔，例如 Nearfield Accoustical Processor。这些板相互面对，并分开一小段距离，一般是几毫米到几厘米，取决于流体的流变学特性。在这些条件下，在这些板之间流动的任何流体受到了比单板强度的简单加倍所期望的更强的超声波强度。此外，如果两种频率略有差别，流体中就会产生湍流，以提供非常有效的混和，特别是在浆液的情况下，从而减少对搅拌的需求，并改善介质的声处理。

此外我们还发现，而且这也是本发明方法的基本特征，在直流系统中的超声波处理优选可在较短时间内进行，以获得期望的和意外的结果。因此，超声波处理可持续约 5 秒至 5 分钟，优选约 5 秒至约 2 分钟，例如 5 至 20 秒。

Nearfield Accoustical Processor 超声波装置的额外益处是对于振动板而言，该系统可构建成任何尺寸，并能解决很大通过率的材料。同样的概念可通过借助于“T”形段将多个探针连接到管道中，或将沉浸式换能器浸入管道本身中实现。

在平面声波通过介质传播的过程中，波强随着与超声波辐射源的距离增加而减弱。这种衰减可作为波的反射、折射、衍射或散射的结果引起，或可以是波的部分机械（动力）能转化成热的结果。由于介质分子在声波作用下振动，它们可受到粘性相互作用，将声能退化成热，正是这种通过介质退化的声能在施加大功率超声波期间引起了很小的可观察到的整体加热效果。

由于在膨胀波循环中需要负压克服液体中的固有凝聚力，这些力的任何增加，例如粘度增加，将提高空腔的阈值。因此有益的是改变声板间的距离，以适应介质的流变学特性（流动特征），或声处理器的振幅（功率），如果温升不是问题的话。

此处优选采用的是 Nearfield Accoustical Processor 超声波装置，特别是从 Advanced Sonic Processing Systems, 324 Christian

Street, Oxford, CT 06478, USA 获得的 NAP-3606-HP Ultrasonic Reactor[®]。对于含有高达 70%固体的水中固体悬浮液的有效声谱显示处理,我们发现 16-20kHz 的频率范围、最多 4000 瓦的电功耗和 3-50mm 的膜板间隙就足够了。利用上文规定的不同声谱显示装置要求调节必需的频率、腔室容积和停留时间,以确定有效处理的理想条件。这种调节和分析在熟练操作员的知识范围内。通常施加具有必需的特征或时间、频率和功率参数的超声波,以有效地达到期望的结果,即粘度降低和颗粒(颜料)承载量增加。

假定 - 但不拘泥于这些假设 - 通过超声波处理,发生了颜料流体体系的结构重排。通常水从结构上“固定”在体系中,而固体表面(颜料的)和表面活性剂都对现有的水具有强亲和力,而水是仅有的可流动成分。超声波有可能通过引起体系中各成分相互关系的重新排列而从该体系的结构中释放出水(从而降低粘度)。如果需要(销售)给定粘度的产品,就可提高固体含量,以达到原始的粘度值,从而提高产品操作的经济性。作为选择,如果有人希望操作彩色浓缩分散体系,理想的是较低的粘度。

本发明获得的颜料组合物表现出改善的、更经济的加工性能,例如显著的颗粒(颜料)加载量和低粘度,从而在制备诸如其油墨或涂料的着色剂组合物时产生显著的优点。

以下非限定性实施例进一步说明本发明。份和百分比为重量,除非另外指明。温度指摄氏度。

实施例

使从 Ciba Specialty Chemicals (UK) 以 UNISPERSE[®]牌获得的水性颜料分散体穿过声谱显示仪腔 (Nearfield Acoustical Processor-NAP Reactor[®], 3606-HP-TC), 评价超声波在这些商品的流变学特性上的影响。

可测量的变量是:

输入功率:

15-16 安培, 恒定 120 伏 (对于 2 (所有) 换能器档 = 4kW 电能转化成声能, 则 1 换能器档 = 33 安培)。通常施加足够功率, 以保证在声腔中发生空腔现象, 正是空腔气泡带来的效果。

功率密度/腔容积:

腔容积在 0.125 - 4.0 升间变化, 提供 1 - 32kW/升的额定功率密度 (最大功率 = 每个换能器档 16.5 安培)。

流速:

5 声谱显示仪中的停留时间为约 5 - 20 秒, 优选 5 - 10 秒。

用 Carri-med[®]流变仪测量声谱显示前和后水性分散体的流变学。每种分散体的粘度通过剪切应力除以剪切率计算, 以毫帕斯卡秒 (mPa.s) 测量。剪切率是每秒旋转圈数 (6.2cm 盘), 以秒的倒数测量; 剪切应力是施加的应力, 以帕斯卡 (Pa) 测量。

10 有机 (无机) 颜料的水性分散体 (UNISPERSE[®]牌) 通常含有 35 - 45% (50 - 65%) (重量) 颜料、约 35 - 50% (30 - 40%) 水, 和足量的其他添加剂, 例如分散剂 (乙氧基化脂肪醇、萘磺酸 - 甲醛加合物、磺化脂肪酸)、聚合物 (基于丙烯酸和取代的丙烯酸的均聚物和共聚物)、消泡剂 (聚二甲基硅氧烷、磷酸三丁酯), 和生物杀伤剂 (戊二

15 醛、未取代的或取代的异噻唑啉-3-酮) 等。

对以下 UNISPERSE[®] 产品进行超声波处理:

	(1) 红 FBN-PI	C. I. 颜料红 2
	(2) 橙 F2G-PI	C. I. 颜料橙 34
	(3) 黄 B-PI	C. I. 颜料黄 13
20	(4) 黄 BAW-PI	C. I. 颜料黄 13
	(5) 黄 BRM-PI	C. I. 颜料黄 14
	(6) 红 RBS-PI	C. I. 颜料红 23
	(7) 蓝 B-PI	C. I. 颜料蓝 15
	(8) 氧化物红 R-S	C. I. 颜料红 101 (氧化铁)
25	(9) 氧化物黄 M-S	C. I. 颜料黄 42 (氧化铁)
	(10) 钒酸铋 ¹⁾	C. I. 颜料黄 184

¹⁾ Ciba[®] IRGACOLOR[®] 牌

所有分散体在依据功率密度和停留时间的相同条件下进行处理。对每种产品在声谱显示后立即进行的色彩测量表明, 除氧化物红 R-S

30 外, 未发生任何可察觉的颜色浓度、明暗或透明度/混浊度变化。在氧化物红 R-S 的情况下, 在 ΔC 1.0 和 ΔH 0.7Y 下浓度增加 9%。粘度影响 (降低) 是不可逆的。

下表 1 表示结果。

表 1

UNISPERSE	粘度 (mPa.s) (声谱显示前)	粘度 (mPa.s) (声谱显示后)	粘度降低
红 FBN-PI	51	43	200Pa 下 16%
橙 F2G-PI	179	164	200Pa 下 8%
黄 B-PI	53	49	200Pa 下 7%
黄 BAW-PI	19	16	70Pa 下 16%
黄 BRM-PI	34	25	100Pa 下 27%
红 RBS-PI	79	73	200Pa 下 8%
蓝 B-PI	75	74	200Pa 下 1%
氧化物红 R-S	49	33	100Pa 下 33%
氧化物黄 M-S	43	39	100Pa 下 10%
钒酸铋	151	47	200Pa 下 69%