

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5314228号  
(P5314228)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月12日(2013.7.12)

(51) Int.Cl. F I  
**C09C 1/48 (2006.01)** C O 9 C 1/48  
**C08K 3/04 (2006.01)** C O 8 K 3/04  
**C09D 7/12 (2006.01)** C O 9 D 7/12  
**C09D 11/00 (2006.01)** C O 9 D 11/00

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平11-236704	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成11年8月24日(1999.8.24)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2001-240768(P2001-240768A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成13年9月4日(2001.9.4)	(72) 発明者	見勢 信猛
審査請求日	平成18年6月27日(2006.6.27)		北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎事業所内
審判番号	不服2010-13463(P2010-13463/J1)	(72) 発明者	福山 裕
審判請求日	平成22年6月21日(2010.6.21)		北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎事業所内
			台議体
			審判長 星野 紹英
			審判官 菅野 芳男
			審判官 新居田 知生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンブラック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ファーンズ法により製造されるカーボンブラックを母体とするカーボンブラックであって、平均粒子径が16nm以下、ストークス相当径半値幅/最大頻度ストークス相当径の比が0.6以下、且つ、窒素吸着比表面積当たりの揮発分が0.35mg/m<sup>2</sup>以上であることを特徴とするカーボンブラック。

【請求項2】

圧縮DBP吸油量(cDBP)が50cc/100g以上である請求項1に記載のカーボンブラック。

【請求項3】

最大頻度ストークス相当径が80nm以下である請求項1又は2に記載のカーボンブラック。

【請求項4】

体積75%径/最大頻度ストークス相当径の比が1.6以下である請求項1~3のいずれかに記載のカーボンブラック。

【請求項5】

体積75%径/最大頻度ストークス相当径の比が1.3以下である請求項1~3のいずれかに記載のカーボンブラック。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載のカーボンブラックを含有することを特徴とする塗料組

成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のカーボンブラックを含有することを特徴とするインキ組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のカーボンブラックを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は特に塗料用、インキ用、樹脂着色用等、様々な着色用途に好適に用いることのできるカーボンブラックに関するものである。

【背景技術】

【0002】

カーボンブラックは顔料、充填剤、補強用顔料、耐候性改善剤等として広く使用されており、その製法は、一般に円筒状のカーボンブラック製造炉の第 1 反応帯域に、炉軸方向又は接線方向に酸素含有ガスと燃料を導入して、これらの燃焼によって得られた高温燃焼ガス流を、引き続いて炉軸方向に設置された第 2 反応帯域に移動させながら、該ガス流中に原料炭化水素を導入してカーボンブラックを生成させ、第 3 反応帯域で反応ガスを急冷して反応を停止させるファーネス式製造法が広く知られている。

【0003】

樹脂着色剤、印刷インキ、塗料において着色剤として使用されるカーボンブラックは黒度、分散性、光沢、着色力に優れたものが求められる。塗料用途の中でも特に自動車用トップコート用途では極めて高い黒度と光沢とが要求される。

カーボンブラック粒子は串に刺した団子のように粒子同士が融着した状態で存在し、個々の球状粒子は団子と団子の山と谷を特徴付けているにすぎないが、これを単一粒子と見なした粒子径は各種用途における性能、例えば補強性や黒色度などに密接に関係している（カーボンブラック便覧第 3 版、I . 総括概論 7 頁）。

【0004】

粒子径は、少なくとも 1 . 5 ~ 2 nm の分解能を有する電子顕微鏡により数万倍の写真を撮影し直接測定して求められる。カーボンブラックの粒子径あるいは一次粒子径といった場合、通常このようにして測定されるカーボンブラックの粒子径を指し、この粒子径の個数平均径である平均一次粒子径（平均粒子径）はそのカーボンブラックのグレードにより異なるが 10 ~ 300 nm の範囲にあって、いわゆるエアロゾルやコロイドの領域に属している。カーボンブラックを黒色顔料として使用した場合の黒度・着色力は、カーボンブラックの粒子径への依存性が大きく、粒子径が小さくなるほど高黒度となることが知られている。例えば黒度と粒子径との関係は特開昭 50 - 68992 号公報に開示されている。

【0005】

また、カーボンブラックが使用された時の製品物性に影響を及ぼす重要な要素として、粒子径とともに凝集体がある。凝集体の大きさは、ゴムに配合した場合の引張応力や押し出し特性、インキや塗料のビヒクル並びに樹脂に配合した場合の分散性や黒色度、粘度などに多大な影響を与える。カーボンブラックは最終的には粒子が何個も連なった凝集体の集合体で構成されており、この凝集体の大きさや形を制御することはカーボンブラックの特性そのものを制御することにつながり、カーボンブラックの応用特性にとっては重要である。

【0006】

凝集体の効果については、凝集体を単なる粒子とみなしてその大きさや分布の定量化が行われている。凝集体を粒子として扱うことにより、種々の粒子径測定技術が応用できるようになり、こうして測定される凝集体の大きさは凝集体径として表現されている。凝集

10

20

30

40

50

体はカーボンブラックの特性に大きな影響を与え、これまで粒子径に起因すると考えられていたカーボンブラックの特性の多くが、むしろ凝集体径によってより良く説明できる場合のあることが明らかになってきた。例えば、着色力などの光学的性質や配合ゴム組成物の動的粘弾性特性や補強性に対しては、凝集体径が大きな役割を果たしていると考えられる。樹脂着色用途でみた場合は、凝集体径は小さいほど高黒度になることが知られている。

#### 【 0 0 0 7 】

また、凝集体の指標としてはこれを粒子と見なしての指標である凝集体径以外にも、例えばDBP（DBP吸油量）、cDBP（圧縮DBP吸油量）といった指標が知られている。cDBPの黒度と分散性とに与える影響についても知られ、cDBPが低いほど黒度は上がるが分散性が低下すると言われている。

10

以上述べたように、カーボンブラックの応用特性にとっては、粒子径と凝集体の二つの要素が重要とされている。

#### 【 0 0 0 8 】

カーボンブラックを黒色顔料として使用した場合、平均粒子径が16nm以下の超微粒子カーボンブラックは、高黒度であり、高級塗料用や中高級樹脂着色剤用の分野などに用いられる。このクラスのカーボンブラックは、チャンネル法で製造したものをMCC（medium Color Channel）あるいはHCC（High Color Channel）、ファーネス法で製造したものをMCF（medium Color Furnace）あるいはHCF（High Color Furnace）と呼んでいる。

#### 【 0 0 0 9 】

20

小粒子径の中でも粒子径が14nmより小さい範囲の超微粒子カーボンブラックは、非常に高黒度であり、前述の自動車用トップコートを代表とする最高級塗料用や最高級樹脂着色用などに用いられているが、チャンネル法によって製造されたものが市販品の大部分を占めている。チャンネル法においては、粒子径が13～14nmの超微粒子で、粒子径分布がシャープなカーボンブラックを製造する事ができ、それが非常に高黒度を発揮するからである。特に高級塗料や高級樹脂着色剤分野では、最も高黒度を発揮するカーボンブラックが市場を独占する傾向にある。チャンネル法で製造された小粒子径のチャンネルブラックとして、例えば「FW200」（商品名、デグッサ（株）製）が販売されており、粒子径は13nmとされている（カタログ値）。

#### 【 0 0 1 0 】

30

ファーネス法において、小粒子径のカーボンブラックを得るためには、まず第2反応帯域に設けられたチョーク部中の高速ガス流中に原料炭化水素を噴霧し、ガスの運動及び熱エネルギーを液状供給原料を霧化させることに利用するのが効果的であることはよく知られている。

また、燃焼ガス量に対して注入する原料油の量を少なくすると小粒子径のカーボンブラックが得られることも知られている。ただし、原料油の注入割合を少なくするとカーボンブラックの生産性が落ちる。生産性を落とさない方法として、原料油注入域のガス温度を高温度化することが小粒子径のカーボンブラックを効率的に生産するために効果的であることもよく知られている。これについては、ファーネスブラックの製造において、原料油注入部分のガス中にある程度の残存酸素を残し、原料油自体を部分燃焼させることによりカーボンブラック生成領域の温度を上げることが一般的になされている。しかしながら、この方法では注入した原料油の一部がカーボンブラックとならずに燃焼反応で使われるため、歩留まりが悪くなる。

40

#### 【 0 0 1 1 】

従来のファーネス法の技術では、粒子径が11～14nm程度のものを安定的に製造する事は困難であり、たとえそれ以下の粒子径のものが製造できても、粒子径分布が広く、チャンネルブラック並の黒度を発揮することができなかった。また、小粒子径のものを得るには、炉内で発生させる燃焼ガス量に対して、炉内に装入する原料炭化水素の量を極端に少なくする必要があり、製品収率が極端に低下する結果となる。また、従来のファーネス法の技術で高黒度を得ようとすると、粒子径を小さくするとともに、DBPを低下さ

50

せる必要がある。一般にDBPを低下させる方法としては、アルカリ金属塩またはその溶液を原料油に添加したり、燃焼域或いは反応域に導入することが行われているが、DBPを低下させると特に塗料のビヒクル並びに樹脂に配合した場合、分散性や流動性の劣化をひきおこす欠点が出てくる。

#### 【0012】

従来より、チャンネルブラックに相当する物性を有するカーボンブラックをファーネス法で製造する試みについては、いくつか報告がある。例えば、特公昭54-7632号公報では、原料炭化水素を気化させて炉内に供給する方法で、EM平均粒子径（後述する本発明における平均粒子径に相当）9nm、EM粒子径標準偏差5.7nm、BET比表面積/EM比表面積の比が1.25のカーボンブラック、EM平均粒子径14nm、EM粒子径標準偏差5.5nm、BET比表面積/EM比表面積の比が1.25のカーボンブラックを得たと記載されている。

10

#### 【0013】

しかしながら、EM粒子径標準偏差/EM平均粒子径の比が0.37~0.63であることから判断して、極めて粒子径分布が広くこのため一次粒子の集合体である凝集体径の分布も必然的に広く、同等粒子径の高級チャンネルブラックに比べ著しく黒度の低いものであると推定される。

#### 【0014】

一方、チャンネル法は超微粒子で高黒度のカーボンブラックを製造する事ができる反面、酸素雰囲気で作るため、その製造プロセス自体が製品収率が悪く、生産性が低い欠点を持っている。

20

これらのチャンネルブラックや既存の小粒子径のファーネスブラックは塗料やインキ、トナー等の樹脂組成物用として用いる場合、分散性の改良及び黒度や光沢等の光学適性の改良及び分散系の粘度を下げる目的で酸化処理を施し、揮発分を高めた状態で一般に使用されている。

#### 【0015】

カーボンブラックを酸化する方法としては、高温の酸素含有ガスを用いる方法や、二酸化窒素、オゾン等の酸化性ガスを用いる方法、硝酸や過酸化水素、次亜塩素酸塩等の液状酸化剤を用いる方法が知られている。例えば、特公昭46-18368号公報にはオゾンを酸化剤として用いたカーボンブラックの酸化方法が開示されている。また、特公昭45-29754号公報には液硝酸を用いた方法、特公昭52-13808号公報には過酸化水素を用いた方法、特公昭44-5691号公報には二酸化窒素又は硝酸ガスを用いた方法が開示されている。

30

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0016】

上述のようにカーボンブラックを酸化処理することにより揮発分量は増加するが流動性等が悪くなる。これは、酸化と同時に賦活反応による比表面積の増加が起り、増えた比表面積による凝集性の増大により揮発分増加の効果が相殺されてしまうためと考えられる。

#### 【0017】

40

より具体的には、例えば耐候性の面から優れた特性を有することから自動車用塗料等の屋外用塗料として用いられている、アクリル-メラミン系ワニス等においては、高い黒度を発揮しつつ分散性の優れた、小粒子径でDBP吸油量の高い酸性カーボンブラックが適しており一般に使用されている。しかしながら、このようなカーボンブラックはいずれも黒度の低い大粒子径の酸性カーボンブラックや分散性の悪い小粒子径で低DBPのカーボンブラックに比べて著しく粘度が高く、ワニスにカーボンブラックを分散させる際、カーボンブラックの配合量を低くしないと分散機中で流動せず分散させることができない。このため分散効率が悪く不経済であるだけでなく、分子量の低い低粘度ワニスを混合させる必要があるために塗料の配合組成面で顔料比が低くなるあるいは耐候性面で不利益となる等の著しい制約を与えている。

50

## 【 0 0 1 8 】

以上説明したように、カーボンブラックの特性と、樹脂組成物等のカーボンブラック含有組成物の物性との関係に関しては、一般に相反関係にある黒度と、分散性、再凝集性および流動性とをいかに満足させるかが重要な課題となっている。

本発明は、種々のカーボンブラック含有組成物を調製した際に、高黒度、良分散性を保ち凝集を防止することができ、しかも流動性が良好で分散、練和工程が効率的に実施できるカーボンブラックを提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 9 】

本発明者らは、黒度の高い平均粒子径で16nm以下の小粒子径カーボンブラックのマトリックス中での分散挙動、黒度及び流動性に影響する因子を解析し、従来に比して、より高黒度で良分散性を有し、かつ塗料組成物等の分散系の粘度を低く保つカーボンブラックを得るために種々検討した。特に、チャンネルブラックと同等もしくは同等以上の黒度と分散性を示しかつ流動性について極めて良好なカーボンブラックをファーンズ法により製造する方法について種々の検討を行った。

## 【 0 0 2 0 】

その結果、流動性については分散中のカーボンブラック凝集体間の距離即ちカーボンブラックの個数密度とカーボンブラックの粒子間に作用する凝集力の強さが強く影響しており、前者については微細凝集体の存在が個数密度を増加させ流動性に悪影響を与えること、また後者については凝集力は、カーボンブラック表面に存在する含酸素官能基の密度が高いほど、また、沃素吸着を起こす無機物に対して活性な点の密度が低いほど、弱くなる傾向があることが判明した。即ちカーボンブラックの単位表面積当たりの揮発分量が高く、また、単位表面積当たりの沃素吸着量の低いカーボンブラック程凝集しにくく、粘度が低くなる傾向にあることを見いだした。より詳細には、 $D_{1/2}$  (最大頻度ストークス相当径の半値幅) /  $D_{mod}$  (最大頻度ストークス相当径) の比が特定の範囲にある凝集体分布のシャープな系において、

## 【 0 0 2 1 】

(i) カーボンブラックの窒素吸着表面積1m<sup>2</sup>当たり0.35mg以上の含酸素揮発分を付与する事により、平均粒子径が16nm以下の小粒子径カーボンブラックでも分散系の粘度を著しく低下させることができること、

(ii) 又、沃素吸着を起こす無機物に対して活性な点と比表面積とのバランスとして、沃素吸着量 ( $I A$  (mg/g)) / 窒素吸着比表面積 ( $N_2 S A$  (m<sup>2</sup>/g)) の比が0.5mg/m<sup>2</sup>以下で、かつ、

$I A$  (mg/g) /  $N_2 S A$  (m<sup>2</sup>/g) < 0.01 × 揮発分 (mg) /  $N_2 S A$  + 0.1、の関係を満たすカーボンブラックは、各種の分散系を調製した際の粘度が極めて低く抑えられること、

を見いだし、これまで不可避なものとしてとらえられていた、黒度と分散のバランス上好適な小粒子径で高DBP吸油量のカーボンブラックを使用した場合の分散系の流動性不良が大幅に改善されることを見いだした。

さらには、このような小粒子径で特定範囲の揮発分量を有するカーボンブラックにおいて黒度と分散性についても特定量以上の微細凝集体が分散に悪影響を与えること、特定量以上の大凝集体が黒度に悪影響を与えること、従って微細凝集体や大凝集体が一定範囲以下に抑えられた均一な凝集体を有するカーボンブラックが好適であり、高黒度でかつ良分散であることを見いだした。

## 【 0 0 2 2 】

すなわち、平均粒子径が16nm以下、 $D_{1/2} / D_{mod}$ の比が0.6以下である小粒子径で凝集体径の分布がシャープなカーボンブラックであって、 $I A$ 、 $N_2 S A$ 、揮発分の量を上記の範囲としたものが、ワニスに配合しても流動性を損なわず、高黒度で分散性が良好である、つまり上述の二律背関係にあると考えられてきた黒度と分散性との問題を解決するものであることを発見した。

10

20

30

40

50

また、このようなカーボンブラックを得るために酸化反応時の酸化剤による比表面積の過度の増加を抑制した酸化処理を行う方法としては、酸化温度を50 から200 の間で調整した上で、高い混合性を与えることのできる反応器において硝酸ガスとカーボンブラックとを10秒から600秒程度の間の短い時間接触反応させた後、速やかに温度を下げあるいは硝酸及び二酸化窒素含有ガスと分離することにより達成できることを見だし、上述の凝集体径分布のシャープな小粒子径かつ小凝集体径カーボンブラックをこの方法で酸化処理を行うことにより分散性、分散安定性、流動性が良好でかつ高い黒度を発揮することを見いだした。

#### 【0023】

すなわち、本発明は、ファーネス法により製造されるカーボンブラックを母体とするカーボンブラックであって、平均粒子径が16nm以下、ストークス相当径半値幅/最大頻度ストークス相当径の比が0.6以下、且つ、窒素吸着比表面積当たりの揮発分が $0.35 \text{ mg/m}^2$ 以上であることを特徴とするカーボンブラック等に存する。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0024】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のカーボンブラックは、平均粒子径が16nm以下である。特に好ましくは8~13nmである。平均粒子径が16nmを超えると黒さは低下し、一般的な汎用カラーファーネスブラックと言われるレベル黒さのものとなる。特に、平均粒子径が13nm以下の小粒子径の場合、従来のカーボンブラックでは、殆どのカーボンブラック分散系(代表的にはゴム組成物、樹脂組成物、インク組成物、塗料組成物といったものが挙げられる)においてカーボンブラックの凝集性により黒度が充分発揮されないという現象が見られることは上述の通りであり、本発明のカーボンブラックを用いることにより、従来技術によるワニスとの親和性改善手段(具体的には上述した従来方法による酸化処理を代表とする)とは異なり、このような小粒径のカーボンブラックであってもカーボンブラック同士の凝集性を弱めワニスへの分散性を向上し黒度を発揮することが可能となる。なお、ここで平均粒子径は電子顕微鏡法により求められる粒子径の個数平均径を指す。

#### 【0025】

本発明においては、最大頻度ストークス相当径の半値幅 $D_{1/2}$ と最大頻度ストークス相当径 $D_{mod}$ の比、 $D_{1/2}/D_{mod}$ を0.6以下、好ましくは0.55以下とする。この範囲において、極めて黒度に優れたものとなり、しかも各種の分散系への分散性が飛躍的に向上する。

本発明においては凝集体径は限定されないが、好ましくは $D_{mod}$ が80nm以下、より好ましくは50nm以下とする。凝集体径は上述したように分散性、黒度において果たす役割が次第に明らかとなっているが、本発明において特定の粒子径、揮発分等に調整したカーボンブラックにおいては $D_{mod}$ が80nm以下、より好ましくは50nm以下の範囲で好適な特性を発揮する。

次に、本発明のカーボンブラックにおいては、単位面積当たりの揮発分が、 $0.35 \text{ mg/m}^2$ 以上、より好ましくは $0.36 \text{ mg/m}^2$ 以上である。 $0.35 \text{ mg/m}^2$ 未満では本発明で所望される高黒度が充分でない。尚ここで、揮発分をJIS K6221-82記載の方法で求め、これをASTM D3037-88に従って求めた窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )の値で割ったものが、単位表面積当たりの揮発分である。

#### 【0026】

さらに、本発明の範囲内においては体積75%径 $D_{75}$ と $D_{mod}$ の比、 $D_{75}/D_{mod}$ は好ましくは1.6以下、特に好ましくは1.3以下である。このものは、分散に悪影響を及ぼす体積75%径を越える大凝集体径の含有率が極めて低く抑えられたものである。

またカーボンブラックの圧縮DBP吸油量(cDBP)はカーボンブラックの凝集性に影響を与え、cDBPが低くなるとカーボンブラックの凝集性が増加する傾向にある。本発明においてcDBPは限定されるものではないが、本発明に適したカーボンブラックのcDBPは少なくとも $50 \text{ ml/100g}$ 以上であることがより望ましい。

10

20

30

40

50

本発明の必要条件である高い揮発分を持つ小粒子径且つ凝集体分布のシャープなカーボンブラックを製造する方法は特に限定されないが、好適には、十分に酸化処理されていない母体カーボンブラックを製造するプロセスと、そこで作られたカーボンブラックを母体として表面性状を制御しながら酸化処理を行い揮発分を付与する酸化プロセスとの、二段階の製造プロセスを用いるのが好ましい。

**【 0 0 2 7 】**

本発明における平均粒子径 16 nm 以下の小粒子径カーボンブラックを製造する方法としては公知の製造設備により製造されるファーネスブラックやチャンネルブラック等を用いることができるが、チャンネルブラックはその製法上酸素を含む高温燃焼ガス中で製造することから表面性状の抑制が著しく困難である。すなわち、I A、N<sub>2</sub>S A、揮発分の関係を本発明で規定する範囲内に制御するのが困難であることから、ファーネス法により製造されるものを酸化処理に供する母体として用いるのがより好ましい。ファーネス法で小粒子径かつ凝集体径分布の狭いカーボンブラックを効率的に製造する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

10

**【 0 0 2 8 】**

図 1 に、本発明で用いることのできるカーボンブラック製造炉の一例の要部縦断面概略図を示す。このような製造炉内でカーボンブラック生成反応を行い、母体カーボンブラックを得ることができる。

炉は長さ方向に、高温燃焼ガス流を形成させる第 1 反応帯域 1 と、得られた高温燃焼ガス流に原料炭化水素を混合してカーボンブラックを生成させる、チョーク部を有する第 2 反応帯域 2 と、第 2 反応帯域に引き続いた下流にあり、反応を停止させる第 3 反応帯域 3 とに区分される。各反応帯域のプロセス自体は、基本的には従来技術と同様の方法を採用することができる。

20

第 1 反応帯域では一般に燃焼ノズル 5 から燃料炭化水素と酸素含有ガスを導入し、高温ガス流を発生させる。酸素含有ガスとしては一般に空気、酸素またはそれらの混合物が用いられ、燃料炭化水素としては一般に水素、一酸化炭素、天然ガス、石油ガス並びに重油等の石油系液体燃料、クレオソート油等の石炭系液体燃料が使用される。

**【 0 0 2 9 】**

第 2 反応帯域では第 1 反応帯域で得られた高温ガス流に並流又は横方向に設けた原料炭化水素導入ノズル 6 から原料炭化水素を噴霧導入し、原料炭化水素を熱分解させてカーボンブラックに転化させる。

30

原料炭化水素としては一般にベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族炭化水素、クレオソート油、カルボン酸油等の石炭系炭化水素、エチレンヘビーエンドオイル、FCCオイル等の石油系重質油、アセチレン系不飽和炭化水素、エチレン系炭化水素、ペンタンやヘキサン等の脂肪族飽和炭化水素などが好適に使用される。

第 3 反応帯域は高温反応ガスを 1000 ~ 800 以下に冷却するため、反応停止流体導入用ノズル 7 から水等の液体あるいは気体の冷却媒体を噴霧する。冷却されたカーボンブラックは、捕集バッグフィルター等でガスと分離し回収する等公知の一般的プロセスをとることができる。

**【 0 0 3 0 】**

40

粒子径と凝集体径分布とが本発明で規定した範囲にあるカーボンブラックを得るには上記のような炉を用いてカーボンブラックを製造するに際し、原料炭化水素を導入する位置の条件をはじめとする炉内のカーボンブラック生成領域における諸条件を適宜調整することにより好適に行われる。

具体的には、原料炭化水素を導入する部位における燃焼ガス中の酸素濃度は、通常 3 vol % 以下、好ましくは 0.05 ~ 1 vol % である。意外なことに、原料炭化水素導入位置の酸素濃度を極力少なくすることにより、このような小粒子径であり凝集体径が小さく均一で、且つ大粒径の凝集体が抑えられたカーボンブラックを歩留まり良く得ることができる。

**【 0 0 3 1 】**

50

原料炭化水素を導入する部位の温度は1800 以上が好ましく、より好ましくは1900 以上、さらに好ましくは2000 ~ 2400 である。これにより、小粒子径、小凝集体径及びシャープな凝集体分布を有するカーボンブラックを容易に得ることができる。

カーボンブラック凝集体は、原料炭化水素が熱分解後、縮合し、液滴へ融着後、核となる前駆体が形成しカーボンブラック粒子が生成、その後粒子の相互の衝突を経て、融着炭化し生成すると考えられる。この反応は高温である程速く進み、生成する粒子も小さくなる。また、炭化速度も速くなるので、粒子同士が衝突し凝集体となって固まるまでの時間も短くなるので凝集体も小さくすると考えられる。従って、原料炭化水素を導入する部位における温度は原料炭化水素が均一に気化、熱分解するためにさらには小粒子径カーボンブラックを得るために充分高温であることが望ましく、本発明のカーボンブラックを得るには上記の温度範囲とすることが好適であるものと考えられる。

10

#### 【0032】

原料炭化水素を導入する部位の温度を上記の範囲とするには、例えば第1反応帯域において高温燃焼ガス流を形成させる際に空気に酸素を添加することができる。もちろん、燃焼ガス温度を高める方法は酸素の添加に限定されず、空気を予熱する等の方法をとることによっても可能である。

なお、炉内の温度は例えば放射温度計等の手段により確認することができる。

第2反応帯域はチョーク部を有するものである。チョーク部は断面積が急激に狭くなっている部分である。チョーク部は500 mm以上、好ましくは800 ~ 3000 mmとするのが望ましい。この範囲で得られるカーボンブラックの凝集体径を特に小さくできる。なお、ここでチョーク部開始部位であるチョーク部の入口は、流路の最も狭い部分を含み、流路の縮小する軸方向に対する角度が5°を超える値から5°以下に変化する部位をいう。一方、チョーク部の終端であるチョーク部の出口は、流路の縮小する軸方向に対する角度が5°を超える値となる部位をいう。チョークの直径は通常170 mm以下、好ましくは30 ~ 170 mm、特に好ましくは50 ~ 150 mmである。この範囲で特に凝集体分布がシャープなものを容易に得ることができる。

20

#### 【0033】

チョーク内のガス流速は速いほど良い。原料炭化水素は導入後、燃焼ガスの運動及び熱エネルギーにより微粒化されるが、その時の燃焼ガスの速度は速い程良く、250 m/s以上が好ましく、300 ~ 500 m/sが好適である。この範囲で特に小粒径で凝集体が小さく粒子径分布の狭いカーボンブラックを容易に得ることができる。また、原料炭化水素を炉内に均一に分散させるために、原料炭化水素は2個以上のノズルから炉内に導入するのが好ましい。

30

#### 【0034】

原料炭化水素の供給位置は、チョーク部内であってしかもチョーク入り口から燃焼ガスの断面平均流速基準で1 m/s以内の範囲とすることが好適である。より好ましくは、0.6 m/s以内の範囲とする。この部位で導入することにより、小粒子径で凝集体径の均一なカーボンブラックを得ることができる。

小粒子径カーボンブラックを製造する場合には、以上説明したようにカーボンブラックの生成時の温度は高いものである為、得られたカーボンブラックの賦活反応の進行が速くなる。このためラフネスを制御するためには反応停止位置を適切に設定するべきであり、14 nm以下のカーボンブラックを製造する場合には少なくとも原料油供給位置から1 m/sから20 m/s間の滞留時間に相当する位置の中で、安全上問題となるカーボンブラック中の芳香族炭化水素が1 ppmから100 ppmとなる位置において賦活反応の速度が低下する1200 以下まで急激に冷却するため、カーボンブラック含有熱ガスに対して、微細化噴霧した水または窒素及び二酸化炭素等の不活性ガスを均一に混合させ、反応を停止させるのが好ましい。

40

#### 【0035】

これら諸条件の組み合わせにより、小凝集体径で凝集体分布が極めてシャープであり、

50

また大粒径の凝集体の発生が抑えられ、しかも小粒子径であるカーボンブラックをファーンネス法により歩留まり良く得ることができる。また、このような方法で製造された小粒子径且つ凝集体分布のシャープなカーボンブラックを母体として用いて、単位表面積当たりの揮発分が  $0.35 \text{ mg/m}^2$  以上とするため、以下に示す様な酸化処理を引き続き実施する。

**【0036】**

酸化処理にあたっては、単位比表面積当たりの揮発分を高くするために揮発分を付与することと併せ、酸化の際に並行して起こる比表面積増加を抑制し、凝集性の強いカーボンブラック表面の沃素活性点を抑制して I A (沃素吸着量) と  $\text{N}_2\text{S A}$  (窒素吸着比表面積) との関係の本発明の規定する範囲とすることが必要である。

10

これら揮発分、 $\text{N}_2\text{S A}$ 、I A のバランスを好適な物とする為には、 $100^\circ\text{C}$  を越える温度における酸化剤とカーボンブラックとの共存する時間を短時間にし、かつ必要な揮発分を付与するための反応を十分に行うという二律背反する条件を満たす必要があり、この目的を達成させるには、以下に示すような硝酸ガスを用いる同伴気流方式の酸化方法を用いるのが好ましい。要するに、本発明で規定する範囲の小粒子径のカーボンブラックを、単に従来技術により酸化しても、必ずしも本発明の所定の揮発分、 $\text{N}_2\text{S A}$ 、I A のバランスを有するカーボンブラックとなるわけではなく以下に説明するように適切な条件を選択して酸化処理する必要がある。

**【0037】**

同伴気流式の酸化方法は、硝酸ガスを含む高速気流中にカーボンブラックを同伴させて好適な温度条件下で酸化させた後、窒素酸化物と酸化カーボンブラックとを分離する製造プロセスである。このような酸化方法によって、カーボンブラックに高い揮発分を均一な状態で付与させ良好な応用適性を発揮させることができる。より詳細には、硝酸ガスを好ましくは  $1 \sim 30 \text{ vol}\%$ 、より好ましくは  $2 \sim 15 \text{ vol}\%$  含有した酸化性ガスを、好ましくは  $3 \text{ m/秒}$  以上、より好ましくは  $5 \text{ m/秒}$  以上の流速で流通させた気流中に、該酸化性ガス中の硝酸が二酸化窒素に自己分解する前にカーボンブラックを分散させ、カーボンブラックを気流に同伴させて反応装置内を移送させる。この時、単位体積ガス中に導入される硝酸ガスの重量とカーボンブラックの重量との比(硝酸/カーボンブラック比)が最終的にカーボンブラックに付与される揮発分量を支配する重要な因子となる。即ち多量の揮発分を付与させる場合には硝酸/カーボンブラック比を高くすることで揮発分量の調整を行うことができる。

20

30

**【0038】**

また、気流を構成する酸化性ガスの組成は限定されないが、硝酸の他に空気や窒素等の不活性ガス及び原料とする硝酸や空気中に含まれる水による水蒸気を含むガスを用いる事ができる。この酸化性ガスは、含有される硝酸及び水蒸気等の成分が全く凝縮を起こさない温度まで予熱し、途中温度低下しない様保温または加熱して、ここにカーボンブラックを導入する。硝酸ガスは温度が高くなるにつれて二酸化窒素への分解が急速に発生することから、カーボンブラックと接触するまでの酸化性ガスの温度は通常  $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $50 \sim 130^\circ\text{C}$  の範囲とする。

**【0039】**

カーボンブラックは通常、生成炉より捕集バッグ等で回収された際に互いに凝集し、数  $100 \text{ nm} \sim$  数  $\text{mm}$  程度に弱く凝集した状態で存在しており、酸化反応を行う際にはこのような凝集した状態で気流中に導入すると、酸化装置内での沈降や、装置内面へのカーボンブラックの付着が発生したり、凝集部分と非凝集部分とでカーボンブラックの局所濃度が異なる事により、局所的な硝酸/カーボンブラック濃度の不均一が発生し、得られたカーボンブラックの性質が不均一になる原因となる。嵩比重の低い、凝集性の弱いカーボンブラックを酸化に供する母体カーボンブラックとして用いる場合は、単純にカーボンブラックを前述の高速気流中に導入して混合させるだけで気流のエネルギーにより十分に解砕され、均一なカーボンブラック濃度の状態で酸化を行うことができるが、嵩比重の高い(ストラクチャー発達)の程度にもよるが通常  $0.25 \text{ g/cm}^3$  程度以上)カーボンブラッ

40

50

クのような凝集性の強いカーボンブラックを母体として用いる場合は、3 m / 秒から5 m / 秒程度の気流のエネルギーでは十分な解砕が行われなことがあるため、カーボンブラックをより好適な状態で分散させるために、各種の気相分散装置や解砕装置を用いて予め解砕して気流に導入することが好ましい。

#### 【0040】

このような目的を達成しうる気相分散装置や解砕装置の内、本発明のカーボンブラックを得るための同伴気流式酸化を実施するための装置中に最もコンパクトに設置することが可能なものとして、カーボンブラックを同伴させる気流のうち、カーボンブラックを気流に導入する部位のみを部分的にさらに高速化し、20 m / 秒以上、より好ましくは50 m / 秒以上の流速に加速してここにカーボンブラックを供給することによりカーボンブラックを高速の気流と衝突させることにより、高速の気流の圧力を利用して高い破砕エネルギーを瞬間的に加えることのできるイジェクター式の分散装置が挙げられ、このようなイジェクター式の分散装置はコンパクトなだけでなくカーボンブラック解砕効果の上でも極めて有効である。

10

#### 【0041】

このようにしてカーボンブラックを気流に同伴させ硝酸ガスとカーボンブラックとを接触させる。上述の条件でこれを行うことにより、高速気流のエネルギーによりカーボンブラックと硝酸ガスとが強く混合される。ここで雰囲気を硝酸による酸化反応が効率的に起こる50 以上の温度でかつ、酸化反応により生成した官能基の熱分解が抑制できる250 以下の温度に保持した状態で、硝酸による酸化反応により好適な揮発分が分量付与されるのに必要な10秒から600秒の間同伴気流中で反応させる事が好ましい。本発明で必要となる、高い揮発分 / N<sub>2</sub>S A 比のカーボンブラックを得るためには、酸化反応領域の温度は120 以上200 の温度で制御することがより好ましい。

20

このような所定の流速範囲でカーボンブラックを一定範囲の温度に維持しながら滞留させる装置としては、後述するような間接温度制御機能を有する二重構造の反応装置等を用いることができる。なお、この反応の間に、初期の酸化反応で消費された硝酸を補うべく、途中さらに硝酸ガスを気流中に添加しても良い。

#### 【0042】

以上説明した酸化反応により得られたカーボンブラックは、pH 6 以下、さらにはpH 5 以下の酸性カーボンブラックとすることができる。なお、pH の測定はJIS 6221-1982 により行うことができる。

30

以上説明した酸化反応の後、硝酸による反応の副生物である二酸化窒素、一酸化窒素等の窒素酸化物を含有する反応後ガスと酸化されたカーボンブラックとを分離する。反応後ガスと酸化カーボンブラックとを分離する方法としてはサイクロン等の粉体輸送能力を変更させて分級する方式の分級装置や、捕集バッグによるバッグ方式等様々な方法を適用することが可能であるが、細かな粒子を完全にガスから分離するにはバッグ式フィルターによる分離方法を取ることが望ましい。この際使用するバッグは表面を耐酸耐窒素酸化物性を補強したガラス繊維等で構成される炉布で作成するのが耐久性上の観点から好適である。

#### 【0043】

また上述の酸化処理において好適な反応時間である10 から600秒間の反応時間が経過した後のカーボンブラックは表面に反応性に富んだ二酸化窒素や未反応の硝酸を吸着した状態になっており、これらの物質は温度が高くなるにつれ急激に発熱しながらカーボンブラック表面の炭素原子と反応を起こす。バッグ式フィルターで酸化カーボンブラックを回収する場合、カーボンブラックがガスと分離し蓄積した状態となる捕集部分ではそこに至る以前の気流部分に比べ放熱の効率が低いため、この反応による発熱が起こるとカーボンブラックの温度が上昇し、一旦表面についた官能基が分解し脱離したり、高温で窒素酸化物とカーボンブラックとが反応することによって発生する賦活反応による比表面積増、また、更に高温では燃焼が起こりカーボンブラックが消失する。

40

#### 【0044】

50

このような現象の要因について検討した結果、この現象のもとになる発熱反応は、カーボンブラックの温度が110以上で発生し、更に120以上で急激に進行することがわかった。特にカーボンブラックに対して7重量%以上にまで高濃度に揮発分を付与させる条件で酸化を実施した場合には、酸化カーボンブラックが十~二十ミリ程度以上に蓄積した状態で120以上に達すると急激にカーボンブラックの温度が連鎖的に上昇し、カーボンブラックの一部又は全体の適性が阻害される温度である200以上にまで短時間で達する。このような急激な温度上昇を回避するためには、カーボンブラックが堆積される部分であるバッグ式フィルターの捕集バッグ部分において間接式の熱交換式の温度調整装置や、直接冷媒ガスを噴出させる温度調節装置を設置し、この部分の温度を調整できる製造装置を用いて常に120以下、より好ましくは100以下に制御することが望ましい。

10

#### 【0045】

以上説明した方法で硝酸ガスにより酸化して得られた酸化カーボンブラックは窒素酸化物を多量に吸着しているため、この酸化カーボンブラックを脱離装置中において120以上、より好ましくは150~200の温度に加熱し、含有する窒素酸化物量が少なくとも200ppm以下、より好ましくは100ppm以下となるまで5~600分の間保持し、酸化カーボンブラック表面に吸着された窒素酸化物を脱離させることにより、有害な窒素酸化物を殆ど含まない酸化カーボンブラックを得ることができる。この際に用いる脱離装置としては、少なくとも設定温度に対し上下各々50以内の温度範囲で温度制御可能な、カーボンブラックが流動しながら装置内部でガスと接触する構造を有するものが好適である。これは、窒素酸化物の脱離が充分に行われ且つカーボンブラックの物性維持上望ましくない過剰の高温となるのを防止できる所望の温度下に維持するためである。

20

#### 【0046】

図2に本発明のカーボンブラックを得るための酸化処理において用いることのできる、カーボンブラックを気流に同伴させて酸化反応を行うための装置(以下、同伴気流式酸化反応装置という。)の一例の概略を示す。図2に示す同伴気流式酸化反応装置は、硝酸気化装置、カーボンブラック供給/分散装置、反応装置、分離装置及び脱離装置からなる。

硝酸気化装置は、カーボンブラックに同伴させるための空気や窒素等のガスを100~150に予熱した状態で、ヒーター34により加熱された円筒35内に導入し、硝酸定量ポンプ36により供給して加圧式スプレーにより円筒35内に微噴霧して気化させ、高圧の硝酸ガス含有気流を発生させるものである。

30

#### 【0047】

こうして得られた硝酸ガス含有気流中に、カーボンブラック供給/分散装置(30)により母体カーボンブラックを定量供給しながら気流中に分散させる。カーボンブラック供給/分散装置の詳細を図3に示す。図3中、311はホッパー、312はインバーター制御ロータリーバルブからなる定量供給器、313はイジェクター、314はガス噴出ノズルである。

反応装置は、恒温槽32と、その中に螺旋状に設置された配管(以下、反応管とも称する)33から成る。恒温槽32は、カーボンブラックを同伴する気流を一定流速範囲で一定温度範囲に制御した状態に所定の滞留時間保持させるために、大気温度から250までの温度調節した空気を熱風器39より導通させることにより温度調節が可能となっている。反応管33はステンレス製で、螺旋状に曲げられて恒温槽内に設置されている。このように反応装置は、恒温槽の温度を調節することにより反応管内の温度を間接的に制御できる二重構造となっている。

40

#### 【0048】

図2に示す装置では、反応装置は3基が直列に配置されており、これらは組み替え可能である。31はイジェクター式分散機、37は空気コンプレッサー、38は分離装置である。

カーボンブラックは硝酸ガス含有気流に同伴して反応管内に導入され、酸化反応を受ける。カーボンブラックの酸化処理における気流中でのカーボンブラックの滞留時間の調整

50

は、この反応装置の接続個数を変更することによっても容易に調整可能である。

酸化反応後のカーボンブラックを含有する気流は、引き続き冷却部配管内を通りながら冷却され、カーボンブラックと酸化反応後のガスとを分離する分離装置に導入される。

【0049】

分離装置38は、捕集バッグでカーボンブラックを回収することによりガス流とカーボンブラックとを分離する。

分離されたカーボンブラックは、脱離装置に導入される。脱離装置の断面の概略を、図4に示す。脱離装置は、外部に加熱ヒーターを有する円筒部(390)、円筒部の下部全面に設置された入口フィルター(393)を有し、加熱空気供給口(392)から入口フィルターを通じて加熱空気が円筒内に導入され、円筒内部のカーボンブラックは流動状態となり含有する窒素酸化物と水分とがカーボンブラックから脱離される。図3中、394は出口フィルター、395はガス排出口である。

10

【0050】

以上のような製造方法により、単位表面積当たりの揮発分量が高く、粒子径が小さく凝集体分布のシャープな本発明のカーボンブラックを得ることができ、又単位表面積当たりの揮発分量と沃素吸着量/窒素吸着比表面積の比のバランスが良好な粒子径が小さく凝集体分布のシャープな本発明のカーボンブラックを得ることができ、さらに同時にcDBPを特定の範囲に制御したカーボンブラックを製造することができ、このような特性のカーボンブラックを用いることで高い黒度と良好な分散性及び流動性を兼ね備えたカーボンブラック組成物を得ることが可能である。

20

【0051】

以上説明した本発明のカーボンブラックを含有する塗料組成物、樹脂組成物、インキ組成物を調製することにより、これら各種の用途で好適な特性を発揮させることができる。以上説明したように本発明のカーボンブラックは各種のビヒクル中での分散性が極めて優れていると同時に非常に高黒度であるため、これら各種の組成物も極めて優れた特性を有するものとなる。このように種々のビヒクルと配合して優れたカーボンブラック含有組成物を得ることのできる本発明のカーボンブラックは、今までに存在しなかったレベルの漆黒性を発揮する事となり、新規なものであり、例えば上述したような製造方法により容易に得ることができる。

【0052】

なお、本発明カーボンブラックを用いた塗料組成物、樹脂組成物、ゴム組成物及びインク組成物を得るには、本発明のいずれかのカーボンブラックを含有する以外は、公知の各種の方法を採用して所望の組成物を調製することができる。

30

本発明のカーボンブラックを含有する樹脂組成物を調製する場合、適用可能な樹脂も特に限定されず、例えば、各種の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、それらの樹脂の混合物あるいはフィラー等の各種添加物を加えたものであってもよい。通常、樹脂組成物の調製に用いられるものを、目的に応じて適宜選択して用いればよい。

【0053】

これらの樹脂成分に本発明のカーボンブラックを添加し、必要に応じて混練する。この際、樹脂混練機として通常使用されているもの、例えばバッチ式開放型としてロールミキサー、バッチ式密閉型としてバンバリータイプミキサー、連続スクリュウ式として単軸混練押出機、二軸混練押出機、連続ローター式として単軸混練機、二軸混練機等を使用することもできる。カーボンブラックの含有量もまた公知の技術を採用して決定すればよく、一般には0.1~60重量%が好適である。

40

【0054】

本発明のカーボンブラックを含有する塗料組成物を調製する場合、使用するワニスとしては塗料に用いることのできるものであれば特に限定されず、例えば各種の油性塗料、酒精塗料、合成樹脂塗料、水性塗料に用いられるものを用いればよく、目的とする塗料も特に限定されず、油ペイント、油エナメル、フェノール樹脂又はマレイン酸樹脂、アルキド樹脂塗料、アミノアルキド樹脂塗料、尿素樹脂塗料、酒精塗料、ラッカー、ビニル樹脂塗

50

料、アクリル樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、シリコン樹脂塗料、エマルジョン樹脂塗料、水溶性樹脂塗料が挙げられる。カーボンブラックの含有量もまた公知の技術を採用して決定すればよく、一般には0.1～10重量%が好適である。

【0055】

本発明のインク組成物を得るにはカーボンブラックとして本発明のものを用いる以外は特に限定されない。すなわち、従来より知られる各種のワニス、溶剤と配合し、十分に分散を行う。本発明のカーボンブラックは、特に水性インキ組成物として用いると優れている。例えばワニスとしてアルカリ可溶型樹脂、ヒドロゾル型樹脂等各種の水溶性ワニスとともに水性媒体に分散する等、公知の手段を採用すれば良い。分散方法は特に限定されない。また分散方法も各種公知の方法を用い、各種の添加剤を添加してもよい。

10

【実施例】

【0056】

本発明をより詳細に説明するために以下に実際に本発明を達成した、カーボンブラックの製造方法の例とそのカーボンブラックの特性並びに、効果の確認の為実施した、アクリル塗料系での適性評価結果を示す。

また、比較として[表-1]に市販の高黒度塗料用として代表的なHCF、HCC級のカーボンブラックの特性並びに、アクリル塗料系での適性評価結果を示す各実施例及び比較例におけるカーボンブラックの物性の決定には以下の試験方法を用いた。

(揮発分)

揮発分はJIS K 6221-82 に従って決定した。

20

【0057】

(平均粒子径)

電子顕微鏡法による。電子顕微鏡法とは、以下に示す方法である。カーボンブラックをクロロホルムに投入し200KHzの超音波を20分間照射し分散させた後、分散試料を支持膜に固定する。これを透過型電子顕微鏡で写真撮影し、写真上の直径と写真の拡大倍率により粒子径を計算する。この操作を約1500回にわたって実施し、それらの値の算術平均により求める。

( $N_2S_A$ 比表面積)

$N_2S_A$ 比表面積は、ASTM D3037-88に従って決定した。

30

(沃素吸着量)

沃素吸着量はASTM D-1510-88bに従って決定した。

(cDBP)

破碎DBP吸収数(cDBP)はASTM D-3493-88に従って決定した。

【0058】

( $D_{mod}$ 、 $D_{1/2}$ )

最大頻度ストークス相当径( $D_{mod}$ )及びストークス相当径半値幅( $D_{1/2}$ )は次のようにして決定した。

スピン液として20%エタノール溶液を用い、遠心沈降式の流度分布測定装置(JLオートメーション社製 DCF3型)により、ストークス相当径を測定し、ストークス相当径対与えられた試料中の相対的発生頻度のヒストグラム(図5)を作る。ヒストグラムのピーク(A)から線(B)を、Y軸に平行にX軸まで引き、ヒストグラムのX軸の点(C)で終わらせる。点(C)でのストークス直径が最大頻度ストークス相当径 $D_{mod}$ である。また、得られた線(B)の midpoint (F)を決定し、その midpoint (F)を通りX軸に平行に線(G)を引く。線(G)はヒストグラムの分布曲線と2点D及びEで交わる。カーボンブラック粒子の2点D及びEの二つのストークス直径の差の絶対値がストークス相当径半値幅 $D_{1/2}$ 値である。

40

【0059】

( $D_{75}$ )

体積75%径( $D_{75}$ )は次のようにして決定した。

50

上記最大頻度ストークス相当径を決定する方法において、ストークス相当径対試料の相対的発生頻度のヒストグラム図5からそれぞれのストークス直径と頻度から体積を求め、ストークス直径対その直径までの得られた試料の体積総和を表すグラフを作る(図6)。したがって図6中、点Aは全試料の体積の総和を表す。ここで、この体積総和の75%の値の点(B)を決定し、点BよりX軸に平衡に曲線と交わるまで線を引く。点(C)からY軸に平衡に線を引き、X軸と交わった点(D)の値が体積75%径( $D_{75}$ )である。

#### 【0060】

(アクリル塗料適性)

アクリル塗料適性(アクリル-スチレン-メラミン配合塗料系での適性評価)は、大日本塗料(株)社製のアクリル-スチレン-メラミン樹脂配合の塗料ワニス(商品名:「ア  
クローゼ#6000クリアー」)と同社製キシレン-エチルベンゼン配合のシンナー(商品名:「ア  
クローゼシンナー」)とを用いて、試料カーボンブラック2.1g、塗料ワニス14.9g、及びシンナー10.0gを、分散用の2.0mm径のガラスビーズ90gと  
共に密閉式の内容積140ccのガラス製瓶に入れる。試料カーボンブラックに代えて基  
準用のカーボンブラックを用い同じ配合でガラス製瓶に入れる。これらのガラス製瓶を共  
にレッドデビル社製ペイントコンディショナーにセットして240分間分散させて分散塗  
料を調製し、これら分散塗料の上澄みを各々の3.0gを採取して、(株)TOKIME  
K社製のE型粘度計を用いて粘度を測定する。

各々のガラス製瓶中に残った分散塗料に、塗料ワニスを51.4g追加し、更に5分間  
分散させて塗料試料を調製し、各々の塗料試料を適量採取し、平滑なPET製フィルム上  
に、27milのパーコーターを用いて均一な厚みとなる様並べて塗布して30分間水平  
な状態で室温中に静置する。その後、この塗工を施したPET製フィルムを、 $120 \pm$   
 $10$  に制御した恒温槽中に水平に置いて30分間焼き付けを行う。その後恒温槽から取  
り出して冷却し、各塗膜の黒度及び光沢を視感判定により評価する。

各判定は、基準用カーボンブラックとして三菱化学(株)製カーボンブラック「#26  
50」及びDEGUS SA社製カーボンブラック「FW200」を用い、黒度については  
「#2650」を10点、「FW200」を30点として基準値とし、光沢については「  
#2650」を10点、「FW200」を15点として基準値として、試料カーボンブラ  
ックを用いて得られた各塗膜試料の黒度を視感判定により評価した。

#### 【0061】

(実施例1~5)

概略を図1に示す製造炉(第2帯域を構成するチヨーク部は直径60mmでチヨーク部の  
長さ700mmの寸法、反応停止はチヨーク部出口に引き続き設置された直径200mm  
の第3反応帯域において、チヨーク部出口から200mmの位置にて水を150kg/h  
の割合でスプレーで噴霧させて実施した。)を用いて、表-1に示す製造条件によりカ  
ーボンブラックA、Bを製造した。カーボンブラックA、Bの物性を、表-1に示す。

カーボンブラックA、Bを母体として用い、図2に概略を示す同伴気流式酸化反応装置  
を用い、表-2に示す酸化条件により酸化処理を行った。気化装置からカーボンブラック  
供給/分散装置までの間は全長3m(滞留時間約0.5秒)とした。カーボンブラックを  
分散させるイジェクター部分はノズル径2mmのものを用い、噴出速度を約300m/s  
とした。

#### 【0062】

図2に示す反応装置において反応管は内径25mmのステンレス製で、全長100mの  
ものが直径1.8~2mmの螺旋状に曲げられ、反応槽内に設置されたものである。冷却  
部配管の全長は10mである。以下の各実施例及び比較例においては、滞留時間の調整は  
、この反応装置の接続個数を変更することにより行った。

酸化されたカーボンブラックは分離装置で気流から回収された後、図4に概略を示す脱  
離装置に導入され窒素酸化物を脱離した。脱離装置の円筒部は内径400mm、高さ60  
0mmのものである。以下の各実施例及び比較例においては、円筒部にカーボンブラック  
1kgを充填した状態で、 $120$  に予熱した脱離用空気を100リットル/分で導入し

10

20

30

40

50

ながら、装置内温度を120 に調整しながら1時間予備加熱した後、引き続き昇温して150 として1時間保持して脱離を行った後、30 まで冷却してカーボンブラックを取り出して充分混合した後、サンプリングを行い、物性の測定、光学適性等の評価を行った。

得られたカーボンブラックの物性、光学適性を、表 - 2 に示す。表中、カーボンブラック濃度は、反応管中の単位同伴ガス体積 ( m<sup>3</sup> ) 当たりに含まれるカーボンブラックの重量 ( g ) を示す。酸化温度は、配管中での同伴気流ガスの温度を示し、酸化時間はカーボンブラックの、反応管内での平均滞留時間を表し、酸化剤の量は、反応させた母体カーボンブラック 100 重量部に対して導入した酸化剤の重量部で示した。

【 0 0 6 3 】

( 比較例 1 ~ 4 )

市販の各種酸性カーボンブラックの物性を、表 - 3 に示す。

( 比較例 5、6 )

市販カーボンブラックである「 # 2 6 0 0 」 ( 三菱化学 ( 株 ) 製 ) と、上記のカーボンブラック B とを母体として用い、表 - 4 に示す酸化条件により酸化処理を行った。得られたカーボンブラックの物性を、表 - 4 に示す。

これら実施例のカーボンブラックを、比較例のカーボンブラックと比較することにより、平均粒子径 16 nm 以下で  $D_{1/2} / D_{mod}$  が 0.6 以下、単位面積当たりの揮発分 ( 表中では「揮発分 / N<sub>2</sub> S A」の項目で表される。単位は mg / m<sup>2</sup> ) が 0.35 以上のもの及び、IA / N<sub>2</sub> S A 比が 0.5 mg / m<sup>2</sup> かつ IA < 揮発分 + 0.1 × N<sub>2</sub> S A のものは、そうでないものに比べて、各種光学適性に優れていることがわかる。

【 0 0 6 4 】

10

20

【表 1】

表 - 1

	カーボンブラック A	カーボンブラック B
燃焼ガス体積 (Nm <sup>3</sup> /h)	7 5 0	7 5 0
燃焼ガス温度 (°C)	1 9 5 0	1 9 5 0
原料油量 (kg/h)	6 2	4 2
水酸化カリウム量 (g/h)	2 1 6 0	9 2 0
平均粒子径 (nm)	1 5 . 0	1 2 . 3
c D B P (ml/100g)	6 6	7 5
D <sub>mod</sub> (nm)	4 4	3 7
D <sub>1/2</sub> (nm)	2 4	1 9
D <sub>75</sub> (nm)	5 5	4 4
沃素吸着量 (mg/g)	2 7 7	4 4 2
N <sub>2</sub> S A (m <sup>3</sup> /g)	2 9 3	4 6 5
揮発分 (%)	1 . 8	3 . 6

10

20

30

【 0 0 6 5 】

【表 2】

表-2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
母体カーボンブラック	A	A	B	B	B
酸化温度 (°C)	150	150	150	150	150
酸化時間 (秒)	30	30	30	30	30
酸化剤の量 (重量部)	112	112	112	80	187
カーボンブラック濃度 (g/m <sup>3</sup> )	250	250	250	350	150
平均粒子径 (nm)	15.0	15.0	12.3	12.3	12.3
D <sub>mod</sub> (nm)	45	45	37	36	37
D <sub>1/2</sub> (nm)	24	24	20	19	20
D <sub>75</sub> (nm)	54	55	47	45	46
D <sub>1/2</sub> /D <sub>mod</sub>	0.53	0.53	0.54	0.53	0.54
D <sub>75</sub> /D <sub>mod</sub>	1.20	1.22	1.27	1.25	1.24
c DBP (ml/100g)	66	66	75	75	75
N <sub>2</sub> SA (m <sup>2</sup> /g)	329	352	576	581	592
揮発分 (%)	13.2	16.7	20.5	22.2	23.1
揮発分/N <sub>2</sub> SA (mg/m <sup>2</sup> )	0.40	0.47	0.36	0.38	0.39
沃素吸着量(IA) (mg/g)	152	142	223	232	252
IA/N <sub>2</sub> SA (mg/m <sup>2</sup> )	0.46	0.40	0.39	0.40	0.43
揮発分+0.1×N <sub>2</sub> SA	165	202	263	280	290
777#塗料黒皮	30	30	45	45	45
777#塗料光沢	15	15	15	15	15
777#塗料粘度 (c poise)	1900	2000	2000	2100	2000

【0066】

【表 3】

表 - 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
カーボンブラック	DEGUSSA社 FW200	CABOT社 M1300	三菱化学 #2650	三菱化学 #2350
平均粒子径 (nm)	15.6	11.5	13.0	15.2
D <sub>mod</sub> (nm)	42	32	37	41
D <sub>1/2</sub> (nm)	23	27	29	88
D <sub>75</sub> (nm)	51	315	85	398
D <sub>1/2</sub> /D <sub>mod</sub> 比	0.55	0.84	0.78	2.15
D <sub>75</sub> /D <sub>mod</sub> 比	1.21	9.84	2.30	9.71
cDBP (ml/100g)	96	79	48	43
N <sub>2</sub> SA (m <sup>2</sup> /g)	628	595	419	581
揮発分 (%)	19.4	16.5	8.5	7.5
揮発分/N <sub>2</sub> SA (mg/m <sup>2</sup> )	0.31	0.28	0.24	0.26
沃素吸着量(IA) (mg/g)	296	400	185	156
IA/N <sub>2</sub> SA (mg/m <sup>2</sup> )	0.47	0.67	0.51	0.40
揮発分+0.1×N <sub>2</sub> SA	257	224	121	104
アクリル塗料黒度	30	20	10	6
アクリル塗料光沢	15	10	10	7
アクリル塗料粘度 (c poise)	9800	8200	2800	2200

10

20

30

40

【 0 0 6 7 】

【表 4】

表 - 4

	比較例 5	比較例 6
母体カーボンブラック	# 2 6 5 0	B
酸化温度 (°C)	1 5 0	1 5 0
酸化時間 (秒)	3 0	3 0
酸化剤の量 (重量部)	1 1 2	5 6
カーボンブラック濃度 (g/m <sup>3</sup> )	2 5 0	5 0 0
平均粒子径 (nm)	1 3 . 0	1 2 . 3
D <sub>mod</sub> (nm)	3 7	3 7
D <sub>1/2</sub> (nm)	2 9	2 0
D <sub>75</sub> (nm)	8 5	4 7
D <sub>1/2</sub> /D <sub>mod</sub> 比	0 . 7 8	0 . 5 4
D <sub>75</sub> /D <sub>mod</sub> 比	2 . 3 0	1 . 2 7
c DBP (ml/100g)	4 8	7 5
N <sub>2</sub> SA (m <sup>2</sup> /g)	4 1 9	5 9 4
揮発分 (%)	1 7 . 6	1 8 . 6
揮発分/N <sub>2</sub> SA (mg/m <sup>2</sup> )	0 . 4 2	0 . 3 1
沃素吸着量:IA (mg/g)	1 8 5	2 9 5
IA/N <sub>2</sub> SA (mg/m <sup>2</sup> )	0 . 4 4	0 . 4 0
揮発分+0.1×N <sub>2</sub> SA	2 1 8	2 0 2
7777塗料黒度	1 8	3 5
7777塗料光沢	1 0	1 3
7777塗料粘度 (c poise)	2 0 0 0	5 5 0 0

## 【 0 0 6 8 】

本発明により、従来、相反関係にあるとされていた、黒度と、分散性、再凝集性及び流動性を好適なバランスで両立したカーボンブラックを得ることができ、種々のカーボンブラック組成物を調製したときに高黒度、良分散性を保ち凝集を防止することができ、しかも流動性が良好で分散、練和工程が効率的に実施できるカーボンブラックを得ることが可能となる。そして、本発明のカーボンブラックを黒色顔料として塗料、インキ、樹脂等に分散させた組成物は、従来のカーボンブラックを分散させた組成物に比べ著しく黒度、光沢、流動性等の物性バランスに優れ、アクリル-メラミン系ワニス等の高分子ワニスにおいても良好に分散し、このため極めて高い黒度と分散性が要求される自動車用トップコートをはじめとする最高級塗料において非常に有用である。

10

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いることのできるカーボンブラック製造炉の一例を示す概略図

【図2】本発明で用いることのできる同伴気流式酸化装置の一例を示す概略図

【図3】本発明で用いることのできるカーボンブラック分散/供給装置の一例を示す概略図

【図4】本発明で用いることのできる脱離装置の一例を示す概略図

【図5】 $D_{1/2} / D_{mod}$ の求め方を示す図

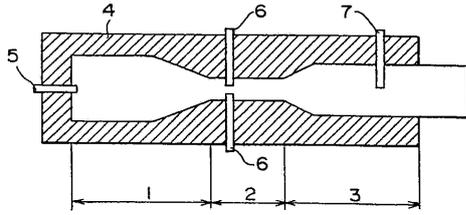
【図6】 $D_{75}$ の求め方を示す図

## 【符号の説明】

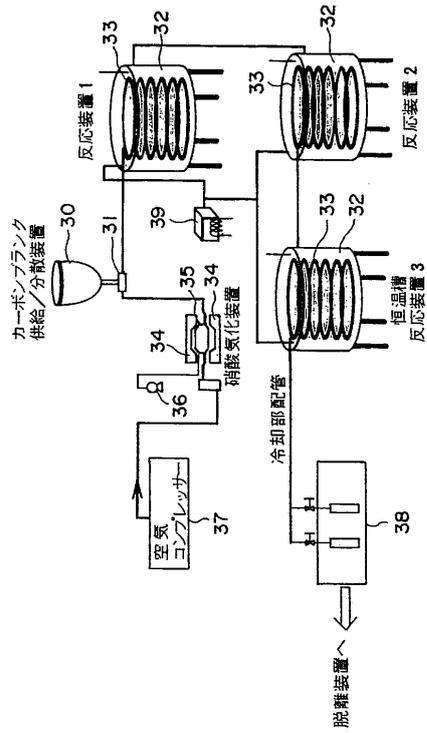
- 3 4 ヒーター
- 3 0 カーボンブラック供給/分散装置
- 3 1 1 ホッパー
- 3 1 2 インバーター制御ロータリーバルブからなる定量供給器
- 3 1 3 イジェクター
- 3 1 4 ガス噴出ノズル
- 3 9 0 外部に加熱ヒーターを有する円筒部(390)
- 3 9 3 円筒部の下部全面に設置された入口フィルター
- 3 9 4 出口フィルター
- 3 9 5 ガス排出口

20

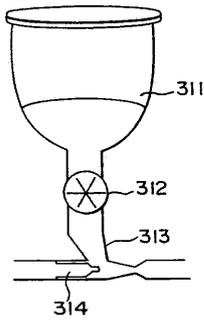
【図1】



【図2】

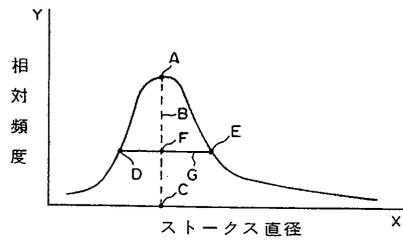


【図3】

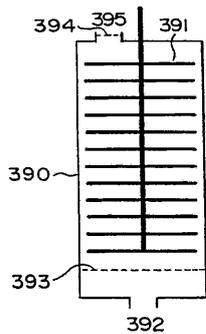


- 311: ホッパー
- 312: 定量供給器  
(インバーター制御  
ロータリーバルブ)
- 313: インジェクター
- 314: ガス噴出ノズル

【図5】

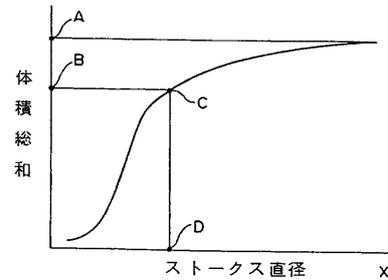


【図4】



- 391: 回転式攪拌器
- 392: 加熱空気供給口
- 393: 入口フィルター
- 394: 出口フィルター
- 395: ガス排出口

【図6】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-140033(JP,A)

特開平11-106676(JP,A)

特開平11-181321(JP,A)

特開平7-258578(JP,A)

特開平10-130424(JP,A)

特開昭50-141612(JP,A)

特開昭54-112952(JP,A)

「カーボンブラック年鑑,1997」,1997年7月31日カーボンブラック協会発行

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C09C1/48