

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780009726. X

[51] Int. Cl.

C09C 1/30 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 4 月 8 日

[11] 公开号 CN 101405351A

[22] 申请日 2007.4.5

[21] 申请号 200780009726. X

[30] 优先权

[32] 2006.5.4 [33] DE [31] 102006020987.7

[86] 国际申请 PCT/EP2007/053370 2007.4.5

[87] 国际公布 WO2007/128636 英 2007.11.15

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.19

[71] 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

[72] 发明人 G·米夏埃多 J·迈尔

T·拉德维希 P·卡瓦莱罗

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 5 页

[54] 发明名称

气相二氧化硅分散体

[57] 摘要

一种气相二氧化硅分散体，包含硅烷化的、结构改性的二氧化硅和溶剂。其用于制备涂覆材料。

-
- 1、气相二氧化硅分散体，其特征在于包含硅烷化的、结构改性的二氧化硅和溶剂。
 - 2、如权利要求 1 所述的气相二氧化硅分散体，其特征在于进一步包含添加剂。
 - 3、制备溶剂型涂覆材料的方法，其特征在于将如权利要求 1 所述的分散体与至少一种粘合剂混合。
 - 4、如权利要求 3 所述的方法，其特征在于添加至少一种固化剂。

气相二氧化硅分散体

技术领域

本发明涉及气相二氧化硅分散体以及其在制备涂覆材料中的用途。

背景技术

在涂覆材料中添加气相二氧化硅是已知的。在文献《Schriftenreihe Pigmente》No.18（1980年4月）第5页中，与添加颜料和填料一起添加疏水气相二氧化硅（Aerosil® 972）是已知的。例如为了制备一种透明涂覆材料，推荐在各个粘合剂溶液中有约10%的糊的制备物，为此可以使用典型的分散设备。按该方法制备的糊进一步用作制备涂覆材料的磨料。

同样已知的有在涂覆材料中加入硅烷化的、结构改性的气相二氧化硅、混有溶剂的粘合剂、以及使用高速混合器混入该混合物中的二氧化硅。随后采用珠磨机分散所形成的混合物（WO 2004/020532）。

已知的将气相二氧化硅加入到涂覆材料体系中的方法的不足在于，以该方法制备的透明涂覆材料会呈现不希望的雾度和不希望的霜化。

发明内容

因此本发明的目标就是提供一种方法，采用该方法在涂覆材料体系中添加气相二氧化硅，使得可以避免产生霜化。

本发明提供一种气相二氧化硅分散体，其特征在于包含硅烷化的、结构改性的二氧化硅和溶剂。

本发明的一个实施方案中，分散体还可以包括添加剂。这样可能的添加剂的例子包含固化剂。

在本发明一个优选的实施方案中，所述硅烷化的、结构改性的二氧化硅是气相二氧化硅。基于分散体，该二氧化硅的含量在5重量%-60重量%。优选固体含量为20重量%-40重量%。所述硅烷化的、结构改性的气相二氧化硅在WO 2004/020532中是已知的。

硅烷化的、结构改性的气相二氧化硅在表面可具有二甲基甲硅烷基和/或单甲基甲硅烷基，优选二甲基甲硅烷基。

本发明中有用的二氧化硅具有以下物理化学参数：

BET 表面积 m^2/g :	25 - 400
平均初级粒度 nm:	5 - 50
pH:	3 - 10
碳含量重量%:	0.1 - 10
DBP 值%:	< 200

在本发明中有用的硅烷化的、结构改性的二氧化硅是通过将气相二氧化硅用二甲基二氯硅烷和/或单甲基硅烷进行表面改性，以及对表面改性的二氧化硅进行结构的改性而制备的。

在本发明的一个优选实施方案中所用的硅烷化的、结构改性的气相二氧化硅可以是 BET 表面积为 $200 \pm 25 \text{m}^2/\text{g}$ 的气相二氧化硅制备的二氧化硅。所述二氧化硅按照 WO 2004/020532 用二甲基二氯硅烷进行了硅烷化并接着进行了结构改性。该气相二氧化硅已知的形式有 Aerosil® R9200。

在本发明的一个优选实施方案中，分散体具有以下气相的、硅烷化的、结构改性的二氧化硅颗粒的尺寸分布：

20 重量%到 98 重量%在 $0.01\mu\text{m}$ - $1.5\mu\text{m}$ 的范围

2 重量%到 80 重量%在 $1.5\mu\text{m}$ - $4.0\mu\text{m}$ 的范围

具体的，粒度分布可以如下：

60 重量%到 95 重量%在 $0.2\mu\text{m}$ - $1.5\mu\text{m}$ 的范围

5 重量%到 40 重量%在 $1.5\mu\text{m}$ - $3.5\mu\text{m}$ 的范围

本发明的分散体可包含含量为 5 重量%到 70 重量%的二氧化硅，优选含量为 20 重量%到 40 重量%。

本发明的分散体可通过用溶剂混合并分散硅烷化的、结构改性的气相二氧化硅而制备。

在本发明一个实施方案中，分散是通过珠磨机实施的。

可以使用的溶剂包括有机溶剂。

具体地，可以使用的溶剂单独地或以混合物的形式选自正己烷，正庚烷，环己烷，甲苯，二甲苯，乙苯，异丙苯，苯乙烯，二氯甲烷，1,2-二氯

乙烷, 甲醇, 乙醇, 1-丙醇, 2-丙醇, 1-丁醇, 异丁醇, 2-乙基己醇, 环己醇, 双丙酮醇, 丙酮, 甲乙酮, 甲基异丁酮, 二异丁酮, 环己酮, 异亚丙基丙酮, 异佛尔酮, 乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 乙酸丁酯, 乙酸异丁酯, 甲基乙二醇乙酸酯, 丁基乙二醇乙酸酯, 乙基二甘醇乙酸酯, 丁基二甘醇乙酸酯, 乙酸甲氧基丙酯, 乙酸乙氧基丙酯, 碳酸乙烯酯, 碳酸丙烯酯, 二乙醚, 甲基叔丁基醚, 四氢呋喃, 二噁烷, 乙基乙二醇, 丙基乙二醇, 丁基乙二醇, 乙基二甘醇, 丁基二甘醇, 1-甲氧基-2-丙醇, 1-乙氧基-2-丙醇, 1-异丙氧基-2-丙醇, 1-异丁氧基-2-丙醇, 甲基双丙甘醇, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 二甲基亚砷, 二硫化碳, 1-硝基戊烷, 2-硝基戊烷, 硝基苯或 N-甲基-2-吡咯烷酮。

本发明进一步提供一种制备溶剂型涂覆材料的方法, 其特征在于本发明的气相二氧化硅分散体与至少一种固化剂和/或至少一种粘合剂混合并分散。

在本发明的一个实施方案中, 通过珠磨机进行分散。

根据本发明, 不包括水溶性的涂覆材料。

本发明的优点在于透明涂覆材料中霜化水平相对较低。

而且, 由于分散体中二氧化硅的浓度相对较高, 制备的透明涂覆材料的体积显著增大。

具体实施方式

实施例

在实施例 1-3 中, 将硅烷化的、结构改性的气相二氧化硅 Aerosil® R9200 按已知方法加入到透明涂层体系中。在实施例 4 中, 通过本发明的分散方法加入硅烷化的、结构改性的气相二氧化硅。

发现本发明制备的透明涂覆材料霜化更少, 并且具有非常好的涂覆材料均一性。

图 1、2、3、4 和 5 显示了在涂覆材料中二氧化硅颗粒的粒径。

例如, 在实施例 1、2 和 3 中, 77 重量%到 85 重量%的颗粒在 0.4 μ m-1.5 μ m 之间, 而 15 重量%到 23 重量%在 1.5 μ m-4 μ m 之间。

本发明的实施例 4 中, 涂覆材料具有基本较低的粗粒含量。因而 90 重

量%的颗粒在 0.4 μm 到 1.5 μm 的范围, 只有 15 重量%的颗粒在 1.5 μm 到 2.9 μm 。

这意味着小于 2.9 μm 的颗粒部分 (这是造成雾度和/或霜化的原因) 显著减少。

实施例	1	2	3	4
-----	---	---	---	---

磨料	×4	×4	×4	
Macrynal SM 565 [g]	244	244	244	0
乙酸甲氧基丙酯 [g]	42	42	42	240
乙酸丁酯 [g]	6	6	6	0
Solvesso 100 [g]	8	8	8	0
二甲苯 [g]	10.8	10.8	10.8	0
LA-D 1045 [g]	0	0	1.5	9
Dispers 652[g]	0	3	1.5	9
AEROSIL R 9200 [g]	20	20	20	117
总计 [g]	330.8	333.8	333.8	375

分散	BM	BM	BM	BM
每分钟转数	3000	3000	3000	3000
分散时间 [分钟]	60	60	60	60
功率 [W]	220	230	250	160
温度 [°C]	42	42	42	25

粘度 0.1 1/s [mPa s]	—	—	—	315
刮板细度仪 [μm]				<10
Coulter d 50 [μm] ^{***}	—	—	—	0.757
Coulter d 95 [μm] ^{***}	—	—	—	1.948

分散浆 (millbase)				×2
Macrynal SM 565 [g]	—	—	—	122
磨料 [g]	—	—	—	32
MPA [g]				0.5
乙酸丁酯 [g]				3
Solvesso 100 [g]				4
二甲苯 [g]				5.4
总计 [g]				166.9

粘度 0.1 l/s [mPa s]	670	440	300	315
刮板细度仪 [μm]	<10	<10	<10	<10
Coulter d 50 [μm] ***	0.821	0.911	0.938	0.736
Coulter d 95 [μm] ***	0.911	2.749	2.631	1.844

调漆 (letdown)				
磨料/分散浆	82.7	83.45	83.45	83.45
固化剂	22.3	22.3	22.3	22.3
20° 光泽度	82.3	83.5	81.6	82.1
雾度	8	8	6	6
Black number MY****	268	270	270	270
色调贡献 dM****	15	12.5	14	13.6
流动性	好	差	好	好
对照无 AEROSIL®配 方的抗划伤性, Elcometer 1720**	好	稍微更好	好	好
目测涂覆材料的均一 性	好	明显地结 块	好	非常好

LA-D 1045: 得自 Tego 的分散添加剂

Dispers 652: 得自 Tego 的分散添加剂

Macrynal SM 565: 得自 Surface Specialties, USB 的丙烯酸共聚物

Solvesso 100: 得自 Imperial Oil 的芳族混合物

BM: 得自 Getzmann 的 Dispermat SL 5

*) 刮板细度仪 30 μ m 意味着涂覆材料不可用

**) 技术信息 No.1284, Degussa AG

***) 样品经在 Coulter LS230 微体积模块中的激光衍射方法测量。这是通过引入纯净的清漆体系 (varnish system) 或溶剂作为测量介质, 并添加几滴样品进行的。

****) 技术信息 No.1204, Degussa AG

在实施例 1、2、3 和 4 中各自分散时间和磨料体积是相同的。

在本发明的实施例 4 中, 气相二氧化硅以更密集的形式存在, 所以对于相同的分散作用, 可以产生 5.8 倍体积的透明涂覆材料。

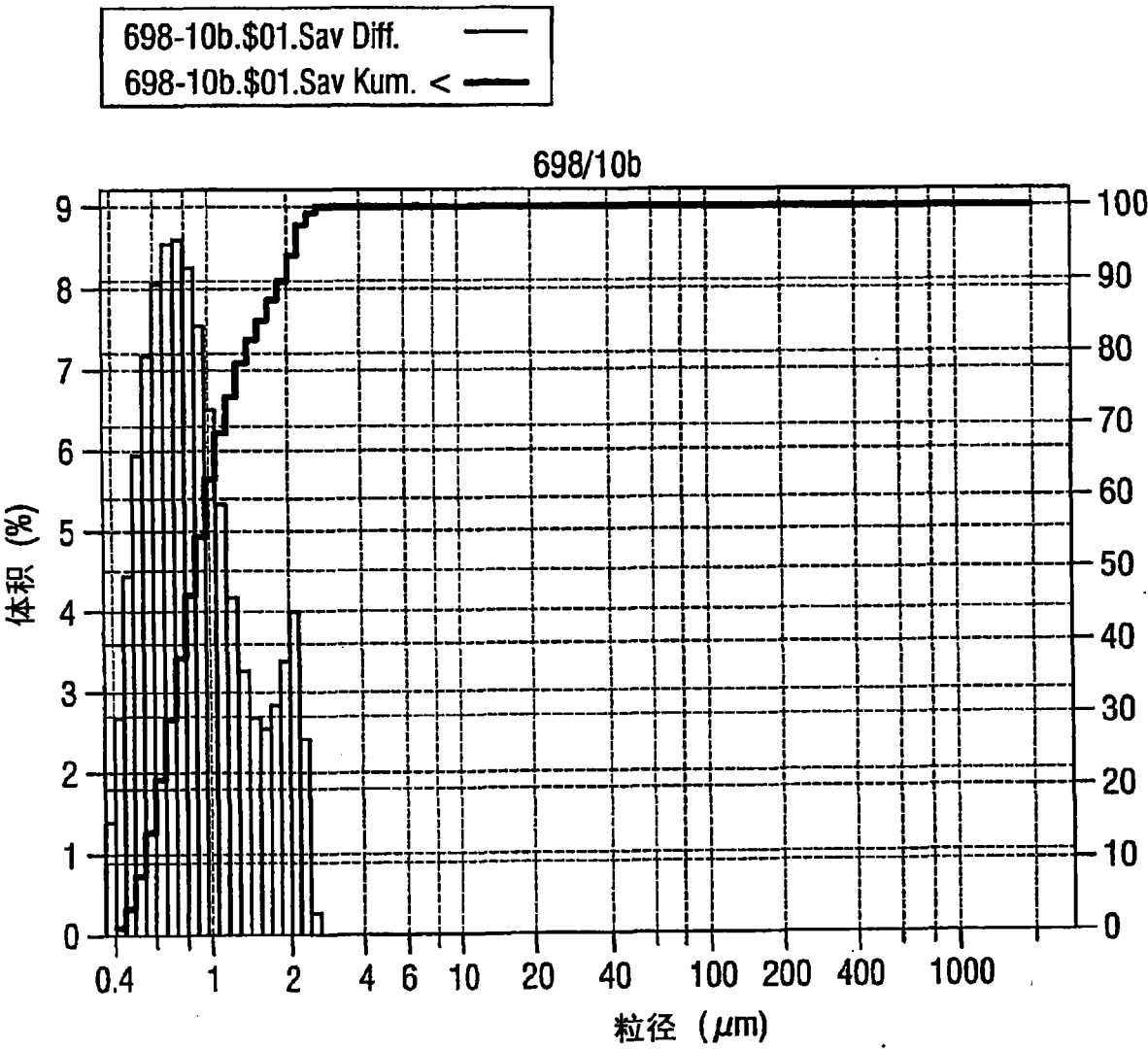


图 1：实施例 1，涂覆材料

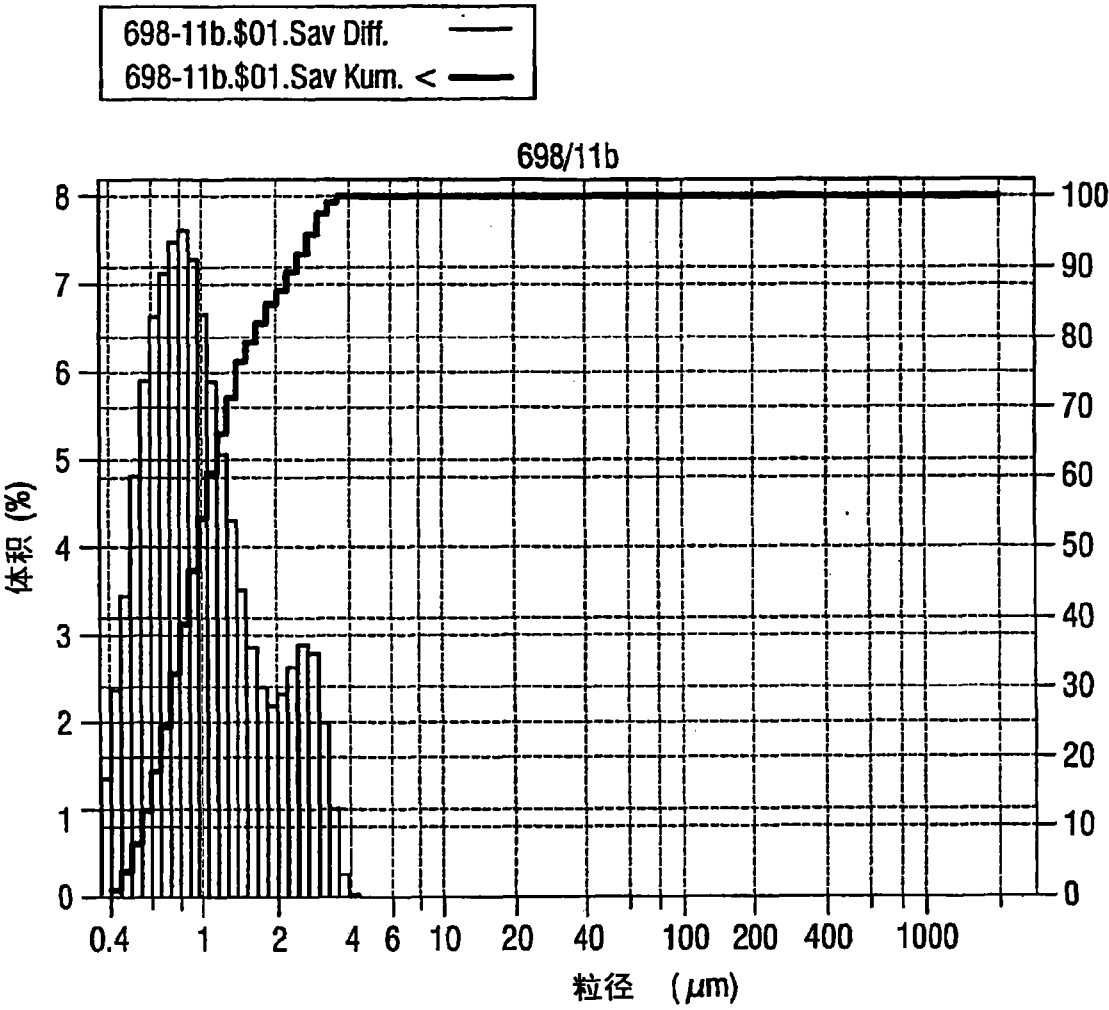


图 2：实施例 2，涂覆材料

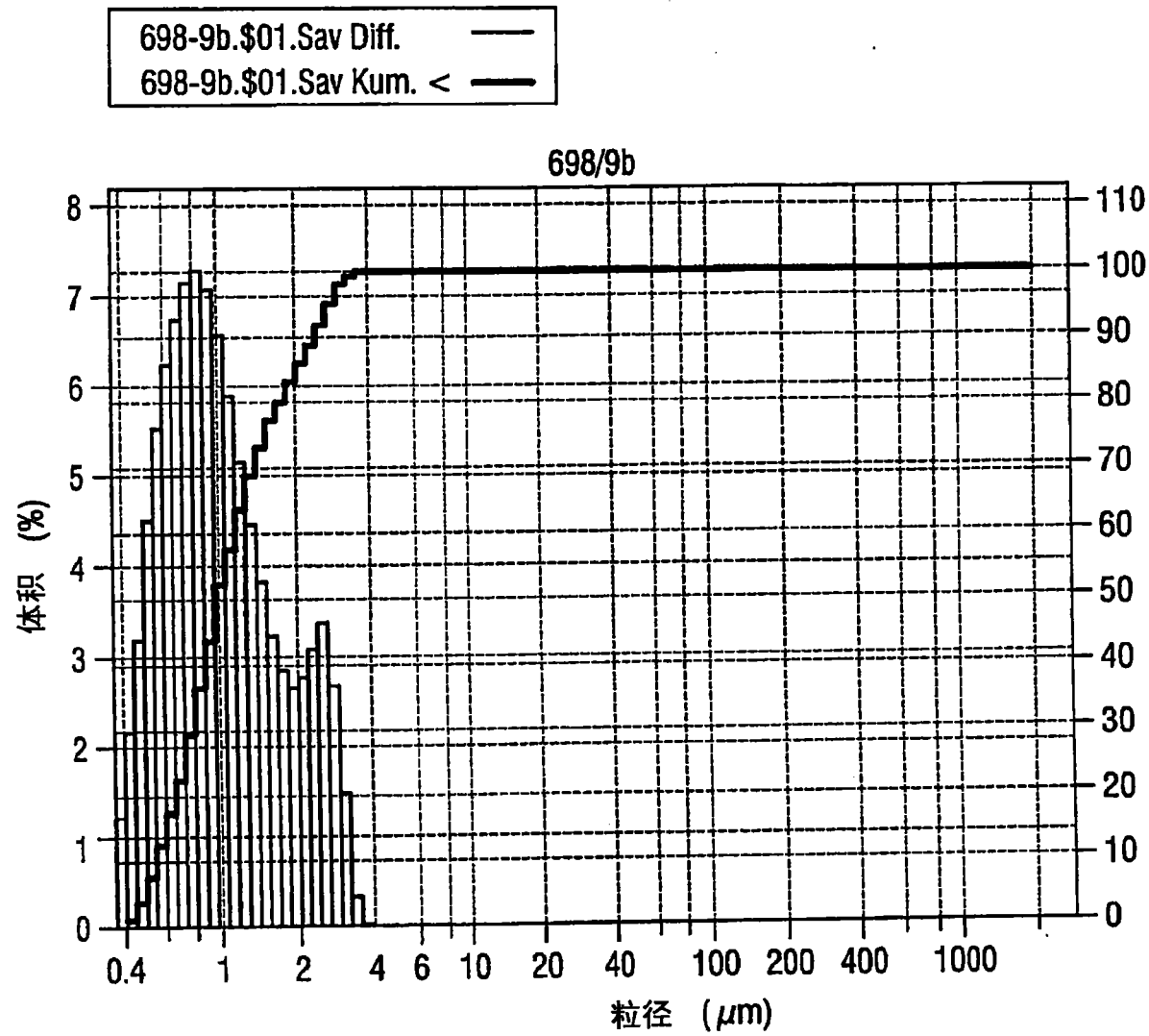


图 3 : 实施例 3, 涂覆材料

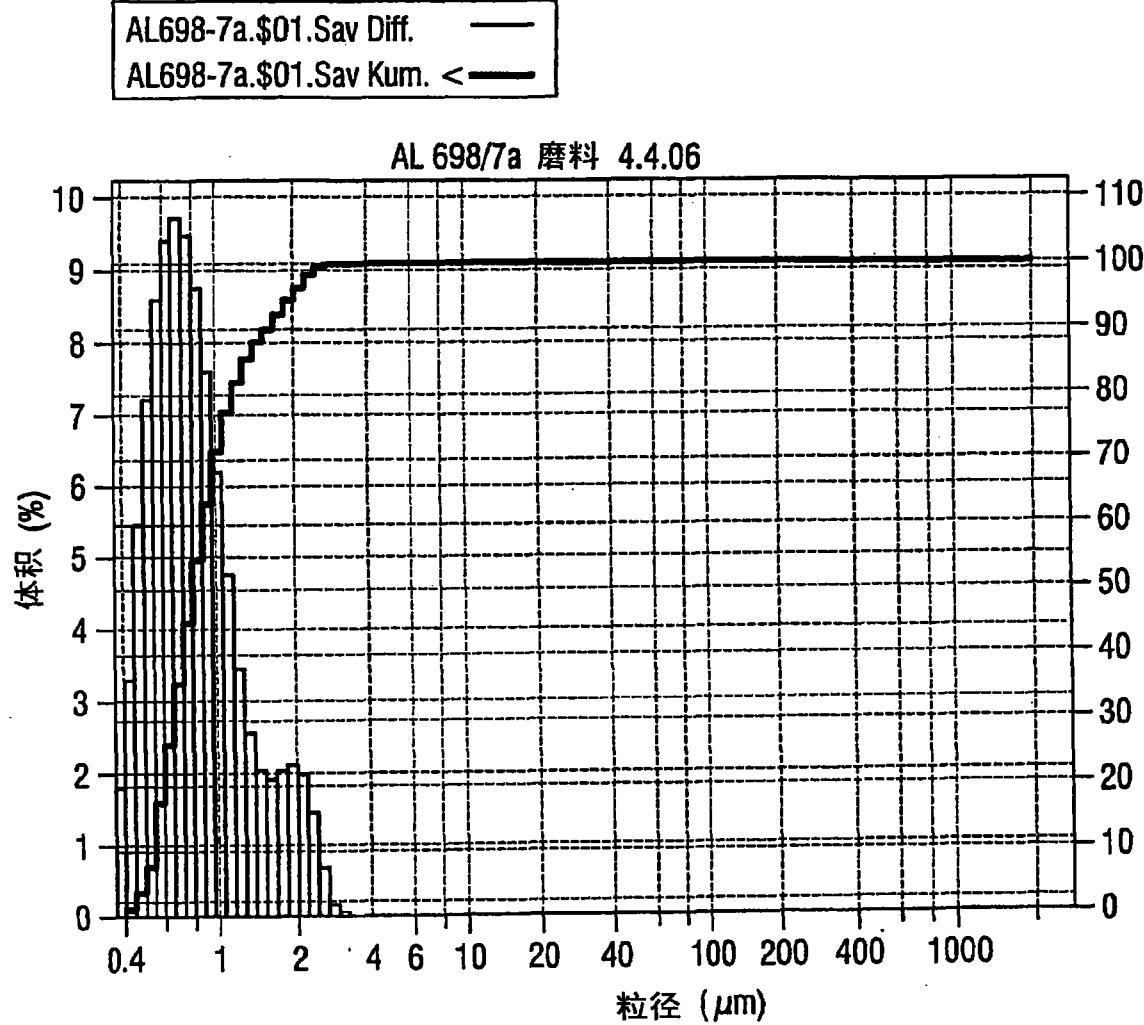


图 4: 实施例 4, 磨料

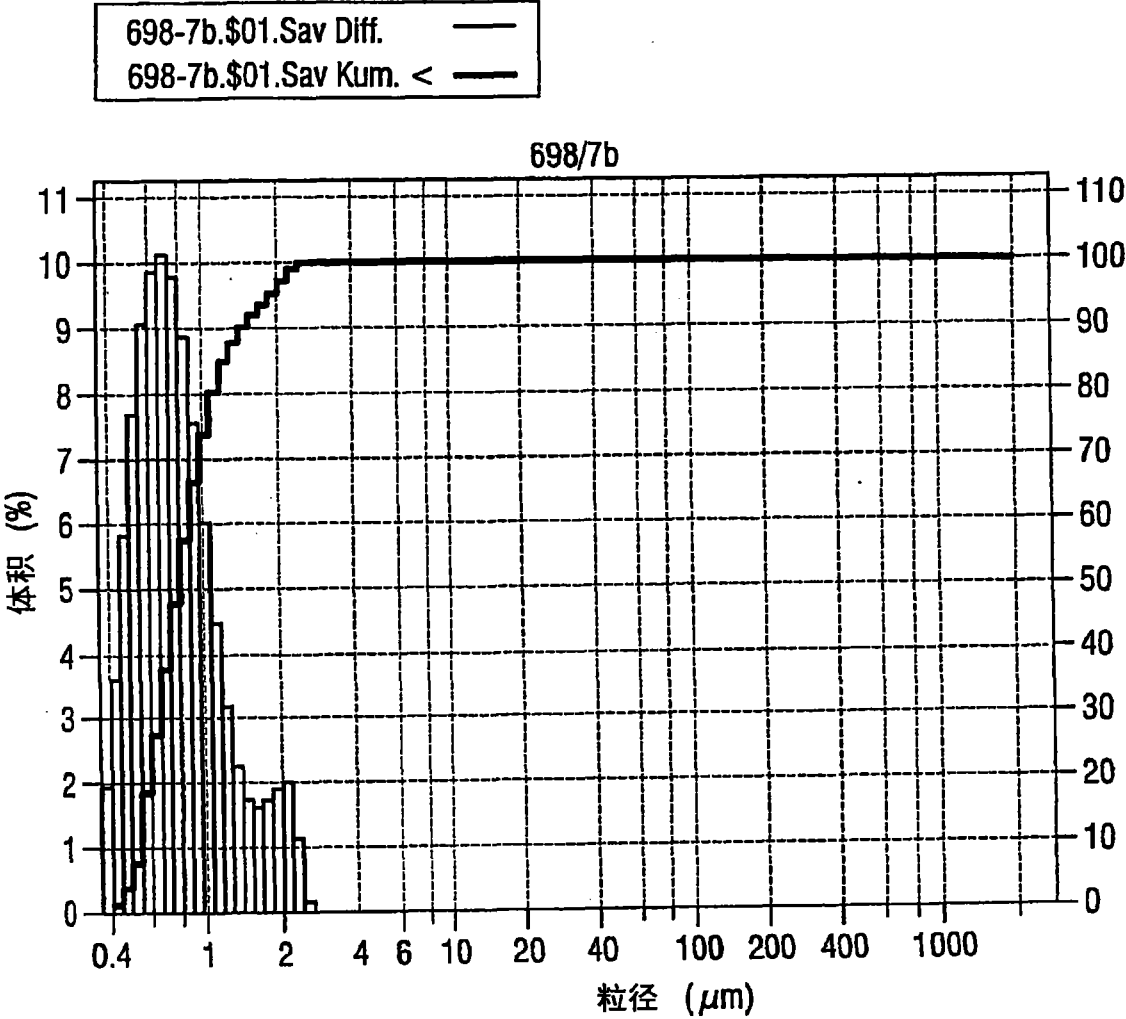


图 5 : 实施例 4, 涂覆材料