



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101730725 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 04

(21) 申请号 200880016826. X 页 .
(22) 申请日 2008. 05. 06 US 5959005 A, 1999. 09. 28, 说明书 1-2 栏, 实施例 1.
(30) 优先权数据 EP 1406129 A2, 2004. 04. 07, 说明书 102007024365. 2 2007. 05. 22 DE 83, 97-127, 300-330 段 .
(85) PCT 申请进入国家阶段日 CN 1678695 A, 2005. 10. 05, 说明书实施例 1, 2.
(86) PCT 申请的申请数据 US 2006219133 A1, 2006. 10. 05, 说明书 157, 161 段 .
(87) PCT 申请的公布数据 CN 1930249 A, 2007. 03. 14, 说明书第 1-2 页, 表 3.
(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司 CN 1190644 A, 1998. 08. 19, 说明书实施例 1.
地址 德国埃森 EP 1236773 A2, 2002. 09. 04, 说明书 1-25 段 .
(72) 发明人 J·迈尔 K·施皮茨纳格尔
G·米夏埃多 T·格罗斯 审查员 朱峰
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 于辉
(51) Int. Cl.
C09C 1/30 (2006. 01)
C09D 7/12 (2006. 01)
C09D 7/00 (2006. 01)
(56) 对比文件
EP 0076377 A2, 1983. 04. 13, 说明书第 1-7

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

硅烷化的研磨热解法二氧化硅

(57) 摘要

本发明涉及疏水的热解法二氧化硅, 所述二氧化硅通过研磨因硅烷化而在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅获得; 本发明还涉及含有该二氧化硅的涂料制剂。

1. 疏水的热解法二氧化硅,其通过使用销棒研磨机或空气喷射研磨机对通过使热解法二氧化硅与三甲基氯硅烷或三甲基硅醇或六甲基二硅氮烷反应而被硅烷化并因该硅烷化而在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅进行研磨而获得,

其中,研磨所使用的在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅具有如下物理化学特性数据:

BET 表面积:180-300m²/g

初级颗粒的平均尺寸:7nm

pH:5.0-9.0

碳含量:2.0-4.0 重量%

夯实密度:55-65g/l,和

得到的二氧化硅具有如下性质:

得到的二氧化硅比未研磨的二氧化硅细度值低,并且当分散时间为 30 分钟时,得到的二氧化硅的细度值是 12 μm 或更小,而未研磨的二氧化硅的细度值是 15 μm,当分散时间为 60 分钟时,得到的二氧化硅的细度值低于 10 μm,

夯实密度:15-65g/l

BET 比表面积:215-220m²/g

pH:6.5-8.0。

2. 根据权利要求 1 的疏水的热解法二氧化硅的生产方法,其特征在于使用销棒研磨机或空气喷射研磨机对通过使热解法二氧化硅与三甲基氯硅烷或三甲基硅醇或六甲基二硅氮烷反应而被硅烷化并因该硅烷化而在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅进行研磨的步骤,

其中,研磨所使用的在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅具有如下物理化学特性数据:

BET 表面积:180-300m²/g

初级颗粒的平均尺寸:7nm

pH:5.0-9.0

碳含量:2.0-4.0 重量%

夯实密度:55-65g/l。

3. 根据权利要求 1 的疏水的热解法二氧化硅作为涂料制剂中的增稠剂或触变剂的用途。

4. 涂料制剂,其特征在于它含有权利要求 1 的疏水的热解法二氧化硅。

5. 根据权利要求 4 的涂料制剂,其特征在于,其 20° 反射计测值为 87 到 88;黑度值 M_v 为至少 280。

6. 根据权利要求 4 或 5 的涂料制剂,其特征在于它含有 0.5 到 15 重量%的所述疏水的热解法二氧化硅。

7. 根据权利要求 4 或 5 的涂料制剂,其特征在于它含有 5.0 到 99.5 重量%的聚合物组分或两种以上物理或化学交联的聚合物组分的混合物的固体,和 / 或 0 到 99.5 重量%的充当溶剂的低分子量组分或这样的低分子量组分的混合物。

8. 根据权利要求 4 或 5 的涂料制剂,其特征在于它含有选自下列组中的至少一种粘

结剂:任选具有其他官能团的(甲基)丙烯酸及其酯和其他烯键式不饱和化合物的聚合物和共聚物,所述烯键式不饱和化合物例如为苯乙烯;通过缩聚制备的聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、环氧树脂、和脂肪酸改性的醇酸树脂。

9. 涂料制剂的生产方法,其包括以下步骤:

通过使用销棒研磨机或空气喷射研磨机对通过使热解法二氧化硅与三甲基氯硅烷或三甲基硅醇或六甲基二硅氮烷反应而被硅烷化并因该硅烷化而在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅进行研磨的步骤,和

使用得到的二氧化硅作为增稠剂或触变剂,

其中,研磨所使用的在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅具有如下物理化学特性数据:

BET 表面积:180-300m²/g

初级颗粒的平均尺寸:7nm

pH:5.0-9.0

碳含量:2.0-4.0 重量%

夯实密度:55-65g/l,和

得到的二氧化硅具有如下性质:

得到的二氧化硅比未研磨的二氧化硅细度值低,并且当分散时间为 30 分钟时,得到的二氧化硅的细度值是 12 μm 或更小,而未研磨的二氧化硅的细度值是 15 μm,当分散时间为 60 分钟时,得到的二氧化硅的细度值低于 10 μm,

夯实密度:15-65g/l

BET 比表面积:215-220m²/g

pH:6.5-8.0。

硅烷化的研磨热解法二氧化硅

[0001] 本发明涉及疏水的研磨热解法二氧化硅,涉及其制备方法及其用途。本发明还涉及含有本发明二氧化硅的涂料制剂。

[0002] 从 Ullmanns, **Enzyklopädie** der technischen Chemie, volume 21, 第 464 页 (1982) 已知热解法二氧化硅。通过在氢气和氧气的混合物中燃烧挥发性的硅化合物,例如四氯化硅,来制备热解法二氧化硅。

[0003] 将物质粉碎成碎屑 (50–500 μm)、粉末 (5–50 μm) 甚至更细 (小于 5 μm) 在本领域内是惯用的。对于所有的粉碎任务,提供并操作大量和各个任务的特性相匹配的技术设备。Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 3rd edition, volume 1, 第 616 到 638 页就粉碎问题和多种机械做了很好的综述。

[0004] 热解法二氧化硅的平均初级粒径 (5–50nm) 比可通过机械粉碎获得的低得多。表面积为 200 m^2/g 的热解法二氧化硅的初级颗粒和聚集体可在电子显微镜中看到。

[0005] 热解法二氧化硅的初级颗粒和聚集体组合形成较大的复合物,团聚物。通常,粒径越小或比表面积越大,热解法二氧化硅越高度致密,这些团聚物越大。

[0006] 这些团聚物结合在一起的结合力相对弱。不过,出于初级颗粒和聚集体或低团聚颗粒均匀分布的目的,将这些团聚物加入并溶解于液体体系中时,需要一定的剪切能量。对于分散体,根据使用领域,使用多种不同的混合单元,选择的决定性因素是体系的粘度和极性,以及团聚强度和所需的均匀度。

[0007] 用简单的搅拌系统例如桨式搅拌机时,直接加入少量二氧化硅通常不能满意地进行,特别是当涉及低粘度体系时。然而,油漆和涂料的制造商,以及处理者,从二氧化硅的性能角度来看,对用非常简单的设备和用最少的时间消耗和能量支出实现主要作为增稠剂和触变剂使用的二氧化硅的最佳分布感兴趣。

[0008] 就桨式搅拌机分散而言,粗的二氧化硅团聚物未充分粉碎,因此对提高粘度和触变性只能作小的贡献。该信息基于 UP 树脂 (不饱和聚酯树脂) 作为分散剂。

[0009] 通过在液体体系外分散,即实际上在空气下或一般而言通过研磨,减小团聚物尺寸在现有技术中可能性有限,因为就给定的材料团聚趋势而言,之前的团聚状态在粉碎后不久就恢复。该效果不迟于已通过机械介入大大疏松的材料的再压实后发生,所述材料不能以此形式运送或储存。从团聚物再增大的角度,储存时间也会产生效果。

[0010] 对可分散的二氧化硅的分布状态和分散体的最大团聚尺寸 (粒度) 采用的质量数和评价参数是依据 DIN 53203 的所谓细度值。

[0011] 已知可对热解法二氧化硅疏水化,在销棒磨机中研磨然后筛分 (US2004/0110077A1)。该已知的二氧化硅用作调色剂混合物中的外部添加剂。

[0012] BET 表面积为 200 m^2/g 的亲水热解法二氧化硅在 UP 树脂 (Ludopal P6 不饱和聚酯树脂, BASF, 2% 分散) 中通过 DIN 方法确定的细度值为 50 到 60 μm 。

[0013] 当另外更高地压实该热解法二氧化硅 (100 到 120g/l) 时,细度值也显著更高,特别地超过 100 μm ,由此,作为增稠剂和触变剂,能量支出不可忽略。

[0014] 已知表面积约为 300 m^2/g 的高分散二氧化硅可在销棒磨机中研磨。

[0015] 对未压实的二氧化硅实现的细度值起初是 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0016] 如果将该二氧化硅压实到 50g/l , 细度值升至 $30\text{ }\mu\text{m}$, 如果进一步压实到 75g/l , 则甚至到约 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0017] 在储存超过三个月的过程中, 压实到 50g/l 的研磨的未改性二氧化硅的细度值为 50 到 $60\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0018] 根据现有技术, 仅当亲水二氧化硅用 3 重量%的疏水二氧化硅混合且该混合物借助于空气喷射研磨机或销棒研磨机研磨后才可防止再团聚 (EP 0076 377 B1)。

[0019] 对于 BET 表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的热解法二氧化硅, 即使压实到 73g/l 或 107g/l , 仍获得 $35\text{ }\mu\text{m}$ 的细度值。

[0020] 就 BET 表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的热解法二氧化硅而言, 因研磨前加入疏水二氧化硅, 在 28g/l 的夯实密度实现 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的细度值, 且在 50g/l 的夯实密度实现 15 到 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的细度值。

[0021] 已知的热解法二氧化硅的缺点在于它们仍具有相对高的细度值, 因此它们对增大粘度和触变性的贡献不是最佳, 且在长时间储存的过程中所述值变差。

[0022] 因此, 本发明的技术目的在于提供具有改进的流变性质和低细度值的硅烷化的热解法二氧化硅。

[0023] 所述技术目的通过疏水的热解法二氧化硅实现, 所述疏水的热解法二氧化硅通过研磨因硅烷化而在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅获得。

[0024] 优选地, 所述研磨用销棒研磨机或空气喷射研磨机进行。这产生细度值比使用的未研磨的起始材料, 即未研磨的二氧化硅, 更小的二氧化硅。因此本发明的研磨的二氧化硅更好, 且在例如涂料制剂中可更快速地分散。

[0025] 在一优选实施方案中, 本发明的二氧化硅的夯实密度为 10 到 100g/l , 优选为 15 到 65g/l 。

[0026] 从 Winnacker-Küchler Chemische Technologie[Chemical technology], volume 3(1983), 4th edition, 第 77 页, 和 Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 4th edition(1982), volume 21, 第 462 页, 已知热解法二氧化硅。

[0027] 特别地, 热解法二氧化硅通过挥发性硅化合物例如 SiCl_4 , 或有机硅化合物比如三氯甲硅烷的火焰水解反应制备。

[0028] 在本发明上下文中的二氧化硅是热解法二氧化硅, 表面已用至少一种有机组分改性。因此将它们称为表面改性的二氧化硅。改性的热解法二氧化硅(从热解法二氧化硅制备的二氧化硅)理解为表示可根据 DE 24 14 478 基于热解法二氧化硅制备的二氧化硅。表面改性理解为表示有机组分对二氧化硅颗粒表面的化学和 / 或物理附着。换言之, 就表面改性的二氧化硅而言, 至少一些二氧化硅颗粒的至少部分表面被表面改性剂覆盖。在本发明情况下, 通过使热解法二氧化硅和三甲基氯硅烷或三甲基硅醇或六甲基二硅氮烷以已知方式反应使热解法二氧化硅硅烷化, 三甲基甲硅烷基固定在热解法二氧化硅的表面上。

[0029] 本发明的二氧化硅不趋于再团聚。本发明二氧化硅的细度值低于起始材料的细度值, 当分散时间为 30 分钟时, 本发明二氧化硅的细度值是 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 而未研磨的二氧化硅的细度值是 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。当分散时间为 60 分钟时, 细度值低于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0030] 在另一优选实施方案中, 本发明二氧化硅的 BET 表面积为 150 到 $300\text{m}^2/\text{g}$, 优选为 200 到 $295\text{m}^2/\text{g}$, 更优选为 195 到 $290\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0031] 同样优选地,本发明二氧化硅根据 Cilas 的平均粒径为 3.5 到 8.5。在另一优选实施方案中,根据本发明的二氧化硅的 pH 在 5.0 到 8.0 的范围内。

[0032] 本发明的二氧化硅的团聚强度优选为小于 25mm,更优选为小于 20mm。

[0033] 本发明还提供本发明二氧化硅的生产方法,所述方法的特征在于研磨因硅烷化而在表面上固定了三甲基甲硅烷基的热解法二氧化硅的步骤。

[0034] 在一优选的方法中,所使用的二氧化硅的 BET 表面积为 150 到 350m²/g,优选为 180 到 300m²/g;夯实密度为 50 到 100g/l,优选为 55 到 65g/l,更优选为约 60g/l。

[0035] 在根据本发明制备方法的另一优选实施方案中,使用的二氧化硅具有下列物理化学特性数据:

[0036] BET 表面积 m²/g :150-300

[0037] 初级颗粒的平均尺寸 nm :7

[0038] pH :5.0-9.0

[0039] 碳含量重量% :0.1 到 10,优选为 2.0-4.0

[0040] 在另一优选的制备方法中,使用的二氧化硅还具有下列物理化学特性数据:

[0041]

夯实密度 ²⁾ g/l	约 60
离开制造商后的干燥损失 ³⁾ (2 小时,105℃),重量%	<= 0.5
灼烧损失 ⁴⁾⁵⁾ (2 小时,1000℃),重量%	1.0-3.0
pH ⁶⁾⁷⁾	5.5-7.5
SiO ₂ 含量 ⁸⁾ ,重量%	>= 99.8
Al ₂ O ₃ 含量 ⁸⁾ ,重量%	<= 0.05
Fe ₂ O ₃ 含量 ⁸⁾ ,重量%	<= 0.01
TiO ₂ 含量 ⁸⁾ ,重量%	<= 0.03
HCl 含量 ⁸⁾⁹⁾ ,重量%	<= 0.025

[0042] 1) 按 DIN ISO 9277

[0043] 2) 按 DIN EN ISO 787-11, JIS K 5101/20(未筛)

[0044] 3) 按 DIN EN ISO 787-2, ASTM D 280, JIS K 5101/23

[0045] 4) 按 DIN EN 3262-20, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

[0046] 5) 基于在 105℃干燥 2 小时的物质

[0047] 6) 按 DIN EN ISO 787-9, ASTM D 1208, JIS K 5101/26

[0048] 7) 水:甲醇=1:1

[0049] 8) 基于在 1000℃焙烧 2 小时的物质

[0050] 9) HCl 含量是灼烧损失的一部分

[0051] 本发明二氧化硅用作涂料制剂中的增稠剂或触变剂。

[0052] 因此本发明也提供涂料制剂,其含有通过研磨因硅烷化而在表面上固定了三甲基硅烷基的热解法二氧化硅获得的疏水的热解法二氧化硅。本发明的研磨的二氧化硅的细度值比未研磨的二氧化硅的低。所述细度值可小于 $12\mu\text{m}$ 。

[0053] 在一优选实施方案中,所述二氧化硅的夯实密度为 10 到 100g/l ,优选为 15 到 65g/l 。

[0054] 在本发明上下文中的涂料制剂是含有至少一种聚合物组分和 / 或多种物理或化学交联的聚合物组分的混合物、至少一种溶剂和至少一种表面改性的二氧化硅的涂料制剂。本发明涂料制剂优选为 1 组分涂料、2 组分涂料和紫外涂料,特别是聚氨酯涂料,最优选为透明涂料和无光涂料制剂。

[0055] 本发明意义上的透明涂料是涂布在基材上,形成具有保护性、装饰性或特殊技术性质的透明涂层的涂布材料。在涂层系统中,透明涂料作为表层保护下面的层免受机械破坏和天候影响。透明涂料不含有任何颜料。特别就透明涂料而言,涂层的透明度,即涂有透明涂料的材料在它干燥后透过涂层可以看到其表面如何透明和不失真的视觉印象,是涂料品质的度量。当透明涂料涂布在亮黑背景上时,可采用黑度值 M_y 作为该涂层的透明度的度量。

[0056] 在一优选实施方案中,所述涂料制剂在反射计测值为 85 到 90,优选为 87 到 88 时的黑度值 M_y 为至少 280,优选为至少 285。

[0057] 也优选所述涂料制剂含有 0.5 到 15 重量%的所述二氧化硅。

[0058] 除提到的组分外,本发明涂料制剂还可包含涂料常用的助剂和添加剂,例如增塑剂、稳定剂、相介质、颜料、表面活性剂、干燥剂、催化剂、引发剂、光敏剂、抑制剂、光稳定剂和防腐剂。

[0059] 本发明涂料制剂可含有油漆和涂料技术中常用的树脂作为粘结剂,例如在“Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen [Coating resins, chemistry, properties and applications], Eds. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, Munich, Vienna 1996”中描述的。在此明确地将该公开中的内容并入本发明说明书内容中。实例包括任选具有其他官能团的(甲基)丙烯酸及其酯和其他烯键式不饱和化合物例如苯乙烯的聚合物和共聚物;通过缩聚制备的聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇和环氧树脂、和这些聚合物的任意混合物、以及脂肪酸改性的“醇酸树脂”,如 Ullmann, 3rd edition, volume 11, 自第 334 页起所述。在此明确地将该公开的内容并入本发明说明书内容中。

[0060] 优选使用具有羟基的有机化合物,例如聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇和羟基官能化的环氧树脂、和这些聚合物的任何混合物,作为聚合物组分。特别优选使用的聚合有机化合物是含水或含溶剂或无溶剂的聚丙烯酸酯多元醇和聚酯多元醇和它们的任何混合物。

[0061] 合适的聚丙烯酸酯多元醇是,特别是具有羟基的单体和其他烯键式不饱和单体的共聚物,例如(甲基)丙烯酸、苯乙烯、 $[\alpha]$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯酯、马来和富马单-和二烷基酯、 $[\alpha]$ -烯烃和其他不饱和低聚物和聚合物的酯。

[0062] 在另一优选实施方案中,所述涂料制剂含有含有 5.0 到 99.5 重量%的聚合物组分

或两种以上物理或化学交联的聚合物组分的混合物的固体,和 / 或 0 到 99.5 重量%的充当溶剂的低分子量组分或这样的低分子量组分的混合物。

[0063] 所述涂料制剂也优选含有选自下列组的至少一种粘结剂:任选具有其他官能团的(甲基)丙烯酸及其酯和其他烯键式不饱和化合物例如苯乙烯的聚合物和共聚物;通过缩聚制备的聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、环氧树脂、和脂肪酸改性的醇酸树脂。

[0064] 下面参考后面的实施例说明本发明,然而所述实施例不限制保护范围。

实施例

[0065] 1. 研磨

[0066] 为了准备本发明实施例,用计量天平将商用AEROSIL® R812 或AEROSIL® R8125(袋装品)量入磨中并研磨。所述AEROSIL® R812 或AEROSIL® R8125 的物理化学特性数据列于表 1。

[0067] 表 1:使用的锻制二氧化硅

[0068]

	AEROSIL® R812	AEROSIL® R8125
对水特性	疏水	疏水
外观	白色粉末	白色粉末
BET 表面积 ¹⁾ m ² /g	230-290	195-245
初级颗粒的平均尺寸 nm	7	7
夯实密度 ²⁾ g/l	约 60	约 60
离开制造商后的干燥损失 ³⁾ (2 小时, 105°C), 重量%	<= 0.5	<= 0.5
灼烧损失 ⁴⁾⁵⁾ (2 小时, 1000°C), 重量%	1.0-2.5	1.5-3.0
碳含量, 重量%	2.0-3.0	3.0-4.0
pH ⁶⁾⁷⁾	5.5-7.5	5.5-7.5
SiO ₂ 含量 ⁸⁾ , 重量%	>= 99.8	>= 99.8
Al ₂ O ₃ 含量 ⁸⁾ , 重量%	<= 0.05	<= 0.05
Fe ₂ O ₃ 含量 ⁸⁾ , 重量%	<= 0.01	<= 0.01
TiO ₂ 含量 ⁸⁾ , 重量%	<= 0.03	<= 0.03
HCl 含量 ⁹⁾ , 重量%	<= 0.025	<= 0.025

- [0069] 1) 按 DIN ISO 9277
- [0070] 2) 按 DIN EN ISO 787-11, JIS K 5101/20 (未筛)
- [0071] 3) 按 DIN EN ISO 787-2, ASTM D 280, JIS K 5101/23
- [0072] 4) 按 DIN EN 3262-20, ASTM D 1208, JIS K 5101/24
- [0073] 5) 基于在 105℃干燥 2 小时的物质
- [0074] 6) 按 DIN EN ISO 787-9, ASTM D 1208, JIS K 5101/26
- [0075] 7) 水 : 甲醇 = 1 : 1
- [0076] 8) 基于在 1000℃焙烧 2 小时的物质
- [0077] 9) HCl 含量是灼烧损失的一部分

[0078] 对于试验,使用空气喷射研磨机(研磨空间直径:240mm,研磨空间高度:35mm)或销棒研磨机(Alpine 160Z,转子直径160mm)。研磨产品用袋滤器(过滤面积:3.6m²,过滤材料:尼龙织物)分离。在其他试验中,用商用装袋机将得到的研磨产品装入商用袋子中。在其他试验中,在置于货盘(palleting)前,用适用于该目的的惯用技术方法将装有研磨产品的袋子拉平(level)。按商业惯用方法将拉平的袋子置于货盘,然后储存五周以上。生产过程的参数列于表 2。

[0079]

表 2：该表显示本发明二氧化硅一些实施例的生产参数

实施例	磨*	GA**速率 [m ³]	GA**压力 [bar]	IA***速率 [m ³]	IA***压力 [bar]	计量 [kg/h]	装袋	拉平	储存
1	AJ	27.5	3.5	15.9	3.7	10	否	否	否
2	AJ	27.5	3.5	15.9	3.7	10	是	否	否
3	AJ	27.5	3.5	15.9	3.7	10	是	是	否
4	AJ	27.5	3.5	15.9	3.7	10	是	是	是
5	AJ	11.5	1.0	6.8	1.2	10	否	否	否
6	AJ	11.5	1.0	6.8	1.2	10	是	否	否
7	AJ	11.5	1.0	6.8	1.2	10	是	是	否
8	AJ	11.5	1.0	6.8	1.2	10	是	是	是
9	PM	-	-	-	-	10	否	否	否
10	PM	-	-	-	-	10	是	否	否
11	PM	-	-	-	-	10	是	是	否
12	PM	-	-	-	-	10	是	是	是
13	PM	-	-	-	-	20	否	否	否
14	PM	-	-	-	-	20	是	否	否
15	PM	-	-	-	-	20	是	是	否
16	PM	-	-	-	-	20	是	是	是

*AJ =空气喷射研磨机；PM = 销棒研磨机，GA** =研磨空气，IA*** =喷射空气

[0080] 2. 研磨二氧化硅的物理化学特性数据的确定

[0081] 2. 1BET 表面积

[0082] BET 表面积按 DIN ISO 9277 确定。

[0083] 2.2 夯实密度

[0084] 夯实密度按 DIN EN ISO 787-11 确定。将预先未筛分的限定量样品装入玻璃量筒，并借助夯实体积计进行固定量的夯实操作。在夯实期间，样品被压实。通过进行分析，获得夯实密度。

[0085] 夯实密度确定的原理：

[0086] 夯实密度（之前夯实的体积）等于质量和在固定条件下用夯实体积计夯实后的粉末体积的比值。根据 DIN ISO 787/XI，夯实密度以 g/cm^3 记录。然而，由于氧化物的夯实密度非常低，在此以 g/l 记录数值。另外，省去干燥和筛分和重复的夯实操作。

[0087] 确定夯实密度的设备：

[0088] 夯实体积计

[0089] 量筒

[0090] 实验室天平（可读度 0.01g）

[0091] 确定夯实密度的操作：

[0092] 将 $200 \pm 10\text{ml}$ 氧化物装入夯实体积计的量筒，使得不留下空腔且表面水平。引入的样品的质量精确确定至 0.01g。将装有样品的量筒放入夯实体积计的量筒架，并夯实 1250 次。精确读出夯实的氧化物的体积至 1ml。

[0093] 夯实密度测量的计算：

[0094]

$$\text{夯实密度}(\text{g/l}) = \frac{\text{以 g 计的初始重量} \times 1000}{\text{以 ml 计的体积读数}}$$

[0095] 2.3pH

[0096] 确定 pH 的试剂：蒸馏水或去离子水， $\text{pH} > 5.5$

[0097] 甲醇，p. a。

[0098] 缓冲溶液 pH 7.00，pH 4.66

[0099] 用于确定 pH 的设备：

[0100] 实验室天平（可读至 0.1g）

[0101] 烧杯，250ml

[0102] 磁力搅拌器

[0103] 搅拌棒，长度 4cm

[0104] 组合的 pH 电极

[0105] pH 测量工具

[0106] 瓶口移液器，100ml

[0107] 确定 pH 的过程：

[0108] pH 按 DIN EN ISO 787-9 确定。

[0109] 校准：pH 测量前，用缓冲溶液校准测量工具。当连续进行多次测量时，一次校准就够。

[0110] 在 250ml 烧杯中用 48g (61ml) 甲醇将 4g 氧化物转化成浆料，并用 48g (48ml) 水稀

释所述悬浮液,在浸入 pH 电极的存在下用磁力搅拌器搅拌(速度约 1000 分钟⁻¹)。

[0111] 搅拌器关掉后,在一分钟的等待时间后读出 pH。结果用一个小数位表示。

[0112] 表 3 概括本发明和比较实施例的二氧化硅的物理化学数据。

[0113] 表 3:本发明二氧化硅的物理化学数据

[0114]

名称	BET 表面积 [m ² /g]	pH	夯实密度 [g/l]	中间值 [nm] (Cilas)	团聚强度* [mm]
比较实施例	219	7.0	59	16.47	25
实施例 1	216	7.4	22	3.7	n. m.
实施例 2	216	7.5	65	3.69	16
实施例 3	218	7.7	28	3.68	16
实施例 4	218	6.7	51	3.74	16
实施例 5	217	7.5	20	8.05	n. m.
实施例 6	217	7.5	59	8.11	13
实施例 7	217	7.5	54	8.22	16
实施例 8	217	7.1	62	7.35	17
实施例 9	218	7.5	20	5.85	n. m.
实施例 10	217	7.5	56	6.32	12
实施例 11	219	7.2	56	6.03	12
实施例 12	218	7.1	48	5.93	16
实施例 13	217	6.9	17	7.18	n. m.
实施例 14	218	7.4	40	7.0	12
实施例 15	218	7.2	65	7.23	17
实施例 16	218	7.0	55	6.66	16

[0115] *n. m. =不可测量

[0116] 3. 性能试验

[0117] 3.1 试验程序

[0118] 在基于丙烯酸酯/异氰酸酯的 2K PU 透明涂料中,和未研磨的起始材料相比,对在实施例中描述的样式作性能试验。使用的原材料如下:

[0119] Macrynal SM 510n CH:130010625(Surface Specialities), Desmodur N

75MPa (Bayer)

[0120] 表 4 显示含有本发明研磨的二氧化硅的 2K PU 透明涂料的配方

[0121] 表 4 :2K PU 透明涂料的配方

[0122]

漆浆(millbase)	重量份
Macrynal SM 510n 60 LG	23.34
乙酸丁酯 98%	8.48
AEROSIL®	0.70
稀释(letdown)	
颜料浆	32.52
Macrynal SM 510n 60 LG	33.34
Xyrene	3.92
乙酸乙氧基丙酯	3.46
乙酸丁基乙二醇酯	1.50
乙酸丁酯 98%	3.93
固化剂	
Desmodur N 75, 75%强度	21.33
Σ	100.00

[0123] 表 5 显示生产和试验 2K PU 透明涂料的步骤。

[0124] 表 5 :2K PU 透明涂料的制造和试验

[0125]

预分散	- 用溶解器在 2500rpm 分散 2.5 倍量的颜料浆 5 分钟
分散	-Skandex 分散器中分散 45 分钟 加入 200g 玻璃珠的 250ml 玻璃瓶, 30 和 60 分钟后作细度计检测
稀释	- 在颜料浆的初始进料中, 加入稀释混合物 (Macrynal 和剩余组分)。用桨式搅拌机进行均匀化。
加入固化剂	- 在搅拌 (1000rpm) 下加入固化剂 Desmodur N 75。然后, 均匀化该混合物 1 分钟。

涂布	- 用喷涂机在涂黑的金属片 (DT36) 上于 21s DIN 4mm 的喷涂设置 :1 crosscoat 在设置 3.8 ;干燥层厚度 :约 40 μ m - 喷涂稀释 : 二甲苯 50 乙酸乙氧基丙酯 6 乙酸丁基乙二醇酯 6 乙酸丁酯 98% 38
干燥条件	- 室温约 24 小时,然后在 70°C 2 小时
20° 反射计测值,雾度	用出自 Byk Gardner 的反射计对涂布于黑色金属片的涂布膜评价光亮和混浊
黑度值 M_y (透明度的评估)	- 用出自 Gretag Macbeth 的 D19C 光密度计对涂布于涂黑的金属片的涂膜确定黑度值。黑度值 M_y 通过将测得的值乘以一百获得
波扫描 (剖面)	- 借助于出自 Byk-Gardner 的波扫描系统 (wave-scan plus system) 评价剖面

[0126] 3.2 细度值

[0127] 3.2.1 基本原理

[0128] 分散度决定 Aerosil 稠化液的性能。细度值的测量充当分散度的评估。细度值理解为表示这样的界面层厚度,在该厚度以下,存在的点或聚集体变得可在暴露的样品表面看见。

[0129] 用刮刀将样品暴露在凹槽,该凹槽的一端的深度是最大的 Aerosil 颗粒的直径的两倍,并且在凹槽的另一端逐渐减小至 0。在表示凹槽深度的刻度上,读出这样的深度值 (单位 :微米),在该值以下,相对大量的 Aerosil 颗粒变得可因结合体系表面上的点或刮痕而可见。读出的值是本系统的细度值。

[0130] 3.2.2. 确定细度值的操作

[0131] 将细度计单元放在平坦、防滑的表面上,并在试验前即刻擦净。然后将必须没有气泡的 Aerosil 分散体涂布于凹槽中的最低点,使得它在凹槽的边缘流开一点。然后用双手握住刮刀并用温和的压力放在分散体垂直于细度计单元存在并和其纵向边缘成直角的凹槽的一端上。然后通过在该所述凹槽中的所述单元上用所述刮刀缓慢、均匀地牵引使分散体暴露。所述分散体暴露后不迟于 3 秒钟,读出细度值。

[0132] 在该确定过程中,从上方以 (和表面) 成 20-30° 的角度倾斜地观察暴露的分散体的表面 (和该槽成直角)。所述单元保持向光,从而暴露的分散体的表面结构容易辨别。

[0133] 在刻度上,读出的细度值是微米单位的值,在该值以下,相对大量的 Aerosil 颗粒因表面上的点或刮痕变得可见。偶然出现的单个点或刮痕不予考虑。

[0134] 粒度至少评价两次,在每种情况下都针对新暴露的分散体。

[0135] 3.2.3 评价

[0136] 使用所述测量形成算术平均数。基于目标体系,微米单位的细度值和 Hegmann 单

位和 FSTP 单位存在下列关系：

[0137] $B = 8 - 0.079A$

[0138] $C = 10 - 0.098A = 1.25B$

[0139] 等式中：

[0140] A = 微米单位的细度值

[0141] B = Hegmann 单位的细度值

[0142] C = FSTP 单位的细度值

[0143] 表 6 显示本发明二氧化硅根据测量的细度值的可分散性。

[0144] 表 6 :可分散性

[0145]

	颜料浆 30 分钟的细度值 (μm)
起始材料 / 比较实施例	15
实施例 1	12
实施例 2	10
实施例 3	10
实施例 4	10
实施例 5	12
实施例 6	12
实施例 7	12
实施例 8	12
实施例 9	12
实施例 10	12
实施例 11	12
实施例 12	12
实施例 13	12
实施例 14	12
实施例 15	12
实施例 16	12

[0146] 3.3 光学性质

[0147] 3.3.120° 反射计测值、雾度的确定

[0148] 为了评价二氧化硅的存在对光亮和对雾度的任何影响,测量 20° 反射计测值。因此,该反射计测值是涂膜特性的重要标准。

[0149] 3.3.2 作为黑度值 M_y 的透明度的确定

[0150] 使用出自 Gretag Macbeth 的 D19C 光密度计,确定涂布于涂黑的金属片的涂膜的黑度值 M_y 。所述值 M_y 反映透明涂料和颜色深度和透明度。该值越高,该涂层越透明。同时,颜色深度增大。

[0151] 表 7 概括含有本发明二氧化硅的 2K PU 透明涂料的光学性质的结果。

[0152] 表 7 :光学性质

	20° 反 射 计 测 值	雾 度	黑度值 M_y	波扫描	
				L	S
起始材料	87.8	11	286	23	28
[0153] 实施例 4	87.8	10	288	22	28
实施例 8	87.8	10	285	24	29
实施例 12	87.7	11	286	29	28
实施例 16	87.8	10	287	26	33

[0154] 研磨产品的数据显示更低的细度值和几乎相等的比表面积。意外地,尽管压实,但因装袋或装袋 / 拉平和装袋 / 拉平 / 储存,由夯实密度可知,保持了较低的细度值。有时,夯实密度甚至超过使用的氧化物,即,尽管具有相等甚至更高的压实,但本发明氧化物具有更低的细度值。对含有本发明二氧化硅的涂膜进行的测量显示,符合光亮、雾度和透明度的质量标准,同时改进了涂料制剂中二氧化硅的流变特性和可分散性。