



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1709986 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 200510076434. 0

(22) 申请日 2005. 06. 15

(30) 优先权数据

102004029073. 3 2004. 06. 16 DE

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 H·-D· 克里斯蒂安 R· 贝尔

H·-W· 克勒 J· 迈尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘维升 李连涛

(51) Int. Cl.

C09C 3/00(2006. 01)

C09C 1/28(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C09D 133/00(2006. 01)

C09D 163/00(2006. 01)

C09D 175/08(2006. 01)

C09D 169/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5087684 A, 1992. 02. 11, 全文.

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

具有改进流变性能的涂料配制料

(57) 摘要

具有改进流变性能的涂料配制料本发明涉及包括表面改性二氧化硅和具有改进的使用性能的涂料配制料及其用途。

1. 包括至少一种表面改性的二氧化硅的涂料配制料,其特征在于,所述表面改性的二氧化硅的表面通过聚有机硅氧烷乳液 TEGO Foamex845 改性,

且其特征在于:

- 在制备涂料配制料,添加该表面改性的二氧化硅和成品涂料配制料在 23℃和 50% 相对湿度 rh 下储存 1 天之后在低剪切 6rpm 状态下测定的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23℃和 50% rh 下储存 1 天之后在低剪切状态 6rpm 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 40%:

- 在制备涂料配制料,添加该表面改性的二氧化硅和成品涂料配制料在 23℃和 50% 相对湿度 rh 下储存 1 天之后在高剪切 60rpm 状态下测定的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23℃和 50% rh 下储存 1 天之后在高剪切状态 60rpm 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 25%。

2. 如权利要求 1 所要求的涂料配制料,其特征在于它是触变和 / 或假塑性的涂料配制料。

3. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它被配制成触变的、包括溶剂和以醇酸树脂为基础的涂料配制料。

4. 如权利要求 1 或 2 的涂料配制料,其特征在于它被配制成假塑性的以丙烯酸酯、丙烯酸酯 / 聚氨酯和 / 或它们的混杂物为基础的水分散体型漆或着色剂。

5. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它是消光的涂料配制料。

6. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括单独或与其它表面改性二氧化硅混合的至少一种表面改性的沉淀硅石。

7. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括单独或与其它表面改性二氧化硅混合的以热解法二氧化硅为基础制备的至少一种表面改性的二氧化硅。

8. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括单独或与其它表面改性二氧化硅混合的至少一种表面改性热解法二氧化硅。

9. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括单独或与其它表面改性二氧化硅混合的至少一种表面改性硅胶。

10. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括具有 0.5-30% 的碳含量的至少一种表面改性二氧化硅。

11. 如权利要求 10 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括具有 1-20% 的碳含量的至少一种表面改性二氧化硅。

12. 如权利要求 10 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括具有 2-10% 的碳含量的至少一种表面改性二氧化硅。

13. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括具有 100-600g/100 g 的无水 DBP 的至少一种表面改性二氧化硅。

14. 如权利要求 13 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括具有 200-450g/100g 的无水 DBP 的至少一种表面改性二氧化硅。

15. 如权利要求 13 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括具有 250-380g/100g 的无水 DBP 的至少一种表面改性二氧化硅。

16. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于它包括至少一种具有

0.5-50 μm 的平均粒度 d_{50} 的表面改性二氧化硅。

17. 如权利要求 16 所要求的涂料配制料,其特征在於它包括至少一种具有 1-30 μm 的平均粒度 d_{50} 的表面改性二氧化硅。

18. 如权利要求 16 所要求的涂料配制料,其特征在於它包括至少一种具有 2-20 μm 的平均粒度 d_{50} 的表面改性二氧化硅。

19. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在於它含有 0.5-15wt% 的至少一种表面改性二氧化硅。

20. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在於它包括:

-5-99.5wt% 的聚合物组分或两种或多种物理或化学交联聚合物组分的混合物的固体和 / 或

-0-80wt% 的具有溶剂功用的低分子量组分或这些低分子量组分的混合物。

21. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在於它含有 0.1-5wt% 的以改性聚氨酯或疏水改性丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物为基础的缔合性增稠剂。

22. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在於它包括选自 (甲基) 丙烯酸和其酯与其它烯属不饱和化合物的聚合物;聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚碳酸酯多元醇,环氧树脂,和通过缩聚制备的脂肪酸改性的醇酸树脂。

23. 如权利要求 22 所要求的涂料配制料,其特征在於,所述其他烯属不饱和化合物是苯乙烯。

24. 如权利要求 22 所要求的涂料配制料,其特征在於所述聚合物是共聚物。

25. 如权利要求 22 所要求的涂料配制料,其特征在於,所述聚酯多元醇是聚氨酯多元醇。

26. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在於,在制备涂料配制料,添加该表面改性的二氧化硅和成品涂料配制料在 23°C 和 50% 相对湿度 rh 下储存 1 天之后在低剪切 6rpm 状态下测定的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23°C 和 50% rh 下储存 1 天之后在低剪切状态 6rpm 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 20%。

27. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在於,在制备涂料配制料,添加该表面改性的二氧化硅和成品涂料配制料在 23°C 和 50% 相对湿度 rh 下储存 1 天之后在低剪切 6rpm 状态下测定的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23°C 和 50% rh 下储存 1 天之后在低剪切状态 6rpm 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 10%。

28. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在於,在制备涂料配制料,添加该表面改性的二氧化硅和成品涂料配制料在 23°C 和 50% 相对湿度 rh 下储存 1 天之后在高剪切 60rpm 状态下测定的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23°C 和 50% rh 下储存 1 天之后在高剪切状态 60rpm 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 20%。

29. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在於,在制备涂料配制料,添加该表面改性的二氧化硅和成品涂料配制料在 23°C 和 50% 相对湿度 rh 下储存 1 天之后在高剪切 60rpm 状态下测定的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23°C

和 50% rh 下储存 1 天之后在高剪切状态 60rpm 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 10%。

30. 如权利要求 1 或 2 所要求的涂料配制料,其特征在于,它是触变型的溶剂型漆并具有 ≥ 1.5 的触变指数 TI6/60,或者它是假塑性的水分散体型漆并具有 >1.6 的 TI6-60,且具有 0.5-15wt%的至少一种表面改性的二氧化硅。

31. 如权利要求 1-25 的任一项所要求的涂料配制料作为用于涂布建筑构件、窗框或门框的建筑漆的用途。

具有改进流变性能的涂料配制料

技术领域

[0001] 本发明涉及包含表面改性的二氧化硅和具有改进的操作性能的涂料配制料及其用途。

背景技术

[0002] 包括触变醇酸树脂的涂料配制料自四十年代末以来对于本领域的重要性日益增加。该发展从被赋予不寻常的高粘度,从而形成一定触变性的标准结构的醇酸树脂开始。主要的进步通过让油或醇酸树脂与由聚合亚麻酸与多胺的缩合制备的聚酰胺反应来获得。所得树脂显示了非常显著的触变性,使得包括这些树脂的涂料配制料不会在竖直表面上流动 – 因此有关称之为“幕挂”的流挂的担心是没有根据的 – 并且也不会从刷子上滴下。该触变性还防止了相对高比重的颜料的沉降。所述配制料因此适用于生产尤其能够由外行使用的家用漆。

[0003] 触变醇酸树脂可以与大多数长油标准醇酸树脂混合,这使得可以调节触变度。常常使用该手段,一个实例是在建筑漆的生产中,其中高触变性减小了漆的流动和光泽。触变树脂另外可以用于生产具有蛋壳光泽的漆。

[0004] 为了增加漆或涂料的稠度,除了适合的粘结剂、溶剂混合物和视需要的颜料 / 填料级分以外,还需要增稠剂。在溶剂型涂料体系中,需要区别增稠剂和触变剂。增稠剂 / 触变剂的作用是以不同效应(溶胀,凝胶化,胶束的缔合,溶剂化,网络结构的形成和 / 或氢键)和这些效应的相互作用为基础。在水性体系中,增稠度通过水胶体的分子结构和分子量来决定。

[0005] 一类特定的增稠剂是缔合性增稠剂。它们不同于改性天然物质和完全合成的有机增稠剂,因为除了水溶性亲水基团以外,它们的分子还包括疏水端基或侧基。这赋予了缔合性增稠剂以表面活性剂特性和形成胶束的能力。与仅仅通过在水相中溶胀来起作用的增稠剂相反,缔合性增稠剂与粘结剂分散体的胶乳颗粒相互作用和经由“胶束桥”连接它们。显著的特征是缔合性增稠剂以比粗粒分散体更大的程度增稠精细分散体,由于后者具有更大的总表面积。

[0006] 利用缔合性增稠剂,漆体系的流变特性可以调节,使得一方面在低剪切的状态下该漆具有高粘度,所以当将该漆施涂于竖直表面时,没有流动现象(例如幕挂)。另一方面,在高剪切状态下的机械应力降低了粘度,所以该漆变得易流动,并且能够容易通过窄喷嘴输送,例如当通过喷枪施涂时。

[0007] 除了上述组分以外,漆和着色剂(Lasuren)常常还包括合成或由天然材料组成的消光剂,它们以精细颗粒的形式存在和用于各种应用,例如工业涂料,皮革和塑料的涂料,以及印刷油墨。在漆和着色剂中使用的消光剂理想地显示了下列性能:高孔体积,窄粒度分布,适合各自应用的适合粒度,以及窄孔分布。硅石(沉淀硅石和以热解法(火成)硅石为基础制备的硅石)和 / 或硅胶具有大多数上述性能和因此通常用作消光剂。

[0008] 如果上述消光剂用于触变装饰和 / 醇酸树脂漆或水分散体型漆和着色剂,这常常

具有不利影响缔合性增稠剂的作用和因此急剧降低了该漆的粘度的不想要的效果。

发明内容

[0009] 基于上述现有技术状况,因此,本发明的目的是提供至少一定程度消除了上述缺点的创新涂料配制料。尤其,本发明的涂料配制料应该具有改进的操作性能,比如改进的流变性能。此外意图是提供制备本发明的涂料配制料的方法。

[0010] 没有特意提到的其它目的可以从后面的描述和实施例的整个上下文中得出。

[0011] 已经令人惊讶地发现,该目的通过下面的叙述以及权利要求书和实施例中更详细定义的涂料配制料来达到。

[0012] 本发明因此提供了包括至少一种表面改性的二氧化硅的涂料配制料,其特征在于:

[0013] - 在制备涂料配制料,添加该表面改性的二氧化硅和成品涂料配制料在 23°C 和 50% 相对湿度 (rh) 下储存 1 天之后在低剪切 (6rpm) 状态下测定的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23°C 和 50% rh 下储存 1 天之后在低剪切状态 (6rpm) 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 40% ;

[0014] - 在制备涂料配制料,添加该表面改性的二氧化硅和成品涂料配制料在 23°C 和 50% 相对湿度 (rh) 下储存 1 天之后在高剪切 (60rpm) 状态下测定的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23°C 和 50% rh 下储存 1 天之后在高剪切状态 (60rpm) 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 25%。

[0015] 本发明进一步提供了本发明的涂料配制料作为用于例如建筑物部件,窗框,门等的涂层的建筑漆的用途。

[0016] 用本发明的涂料配制料,第一次成功地制备了包括二氧化硅,但其流变性能没有受到二氧化硅的不利影响的触变或假塑性 (strukturviskose) 涂料配制料。

[0017] 除了突出的粘度数值以外,本发明的涂料配制料特征在于:

- [0018] • 良好的悬浮特性,
- [0019] • 高消光效率,
- [0020] • 增强的透明性,和
- [0021] • 薄膜表面的高耐划伤性。

[0022] 它们因此非常适合用作涂布建筑构件、窗框、门等的建筑漆。

[0023] 以下用几个重要的术语开始来详细描述本发明。

[0024] 用于本发明的目的的涂料配制料是包括至少一种聚合物组分和 / 或两种或多种物理或化学交联聚合物组分的混合物,至少一种溶剂和至少一种表面改性二氧化硅的配制料。本发明的涂料配制料优选是触变或假塑性涂料配制料,尤其醇酸树脂型装饰漆和分散体型漆 (乳化漆)。

[0025] 配制成触变的涂料配制料或假塑性涂料配制料的含义是本领域技术人员所已知的,并且可以在一般参考书,例如 **Römp** LexikonChemie-Version 2.0,1999 中查阅。触变或假塑性涂料的特定特征是它们的粘度在接触机械力时降低,而在当机械应力终止时再次上升。

[0026] 用于本发明的目的的二氧化硅选自沉淀硅石,热解法 (火成) 硅石,硅胶,改性热

解法硅石和所述二氧化硅的混合物。如果二氧化硅的表面已经用至少一种聚合物改性,它们被称为表面改性的二氧化硅。以热解法硅石为基础制备的硅石是能够根据 DE 24 14 478 以热解法硅石为基础制备的硅石。

[0027] 所谓表面改性是指有机组分化学和 / 或物理连接于二氧化硅颗粒的表面。换句话说,在表面改性二氧化硅的情况下,至少一些二氧化硅颗粒的至少一部分表面被表面改性剂所占据。

[0028] 低剪切状态对应于利用 Haake 6R 粘度计在室温下在 6rpm 下测定的动态粘度。高剪切状态对应于利用 Haake 6R 粘度计在 60rpm 和室温下测定的动态粘度。

[0029] 本发明的涂料配制料包括至少一种表面改性二氧化硅,其特征在于

[0030] - 在制备涂料配制料,添加该表面改性二氧化硅和成品涂料配制料在 23°C 和 50% 相对湿度 (rh) 下储存 1 天之后在低剪切 (6rpm) 状态下测定的本发明的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23°C 和 50% rh 下储存 1 天之后在低剪切状态 (6rpm) 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 40%, 优选不超过 20%, 尤其不超过 10% ;

[0031] - 在制备涂料配制料,添加该表面改性二氧化硅和成品涂料配制料在 23°C 和 50% 相对湿度 (rh) 下储存 1 天之后在高剪切 (60rpm) 状态下测定的本发明的涂料配制料的粘度与在制备涂料配制料和成品涂料配制料在 23°C 和 50% rh 下储存 1 天之后在高剪切状态 (60rpm) 下测定的没有表面改性二氧化硅的相同涂料配制料的粘度相比降低不超过 25%, 优选不超过 20%, 尤其不超过 10%。

[0032] 本发明的涂料配制料在触变溶剂型装饰漆中可以具有 ≥ 1.5 , 优选 > 2 或 > 2.4 的触变指数 TI6/60 和在假塑性配制水分散体型漆中优选 > 1.6 , 并且包括具有 0.5-15wt%, 优选 1-10wt% 的份量的至少一种表面改性的二氧化硅。另外可以包括下列组分的一种或多种:

[0033] -5-99.5wt%, 优选 20-80wt%, 尤其 35-70wt% 的聚合物组分或两种或多种物理或化学交联聚合物组分 (= 粘结剂 + 固化组分) 的混合物和 / 或

[0034] -0-80wt%, 优选 20-70wt%, 尤其 30-55wt% 的具有溶剂功用的低分子量组分, 或者这些低分子量组分的混合物, 和 / 或

[0035] -0.1-5wt%, 优选 0.2-3wt% 的缔合性增稠剂, 以改性聚氨酯 (HEUR) 或疏水改性丙烯酸系或甲基丙烯酸共聚物 (HASE) 为基准计。

[0036] 除了上述组分以外, 本发明的涂料配制料可以进一步包括通常用于涂料的助剂, 比如增塑剂, 稳定剂, 相媒介, 颜料, 表面活性物质, 干燥剂, 催化剂, 引发剂, 光敏剂, 抑制剂, 光稳定剂, 和防腐剂。

[0037] 所有上述优选范围能够彼此独立地设定, 确保本发明的涂料配制料的特定性能通过所有上述组分的组合来获得。所用表面改性二氧化硅尤其具有对涂料配制料的性能的重要影响。

[0038] 用于本发明的目的的典型涂料配制料 (其中可以发现所述优点) 是以醇酸树脂为基础的配制成触变的溶剂型漆, 以及以丙烯酸酯, 丙烯酸酯 / 聚氨酯和 / 或它们的氢化物为基础的假塑性配制水分散体型漆和着色剂。特别优选的配制料是消光涂料配制料。

[0039] 本发明的涂料配制料显示了在接触低剪切力时它们的粘度几乎不降低或甚

至 - 取决于二氧化硅的选择 - 升高的优点。这导致了有利的加工性能:即本发明的涂料配制料引人注目地可以用刷子或辊施工,没有不想要的漆的滴下。另外,本发明的涂料非常充分地附着于竖直的壁,从而避免了“幕帘 (Gardinen)”的形成。

[0040] 除了具有在弱剪切状态下的良好施工性能,本发明的涂料配制料尤其还能够引人注目地,在高剪切状态下施工,因为,在高剪切下,它们的粘度显著降低。这使得例如更容易地用喷枪施工本发明的涂料配制料。

[0041] 不希望受任一理论的约束,申请人认为,本发明的涂料配制料的特定性能归属于存在于涂料中的触变结构完全没有或仅仅非常轻微地受到在本发明的涂料中使用的表面改性二氧化硅的破坏。结果,在例如水性涂料体系中,在增稠剂和水的之间的相互作用很少丝毫不受表面改性二氧化硅的影响。结果,保持了触变性能。

[0042] 本发明的涂料配制料可以包括如在由 D. Stoye 和 W. Freitag 编写的“Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen” (Hanser Verlag, Munich, Vienna 1996) 中所述的作为粘结剂的在漆和涂料技术中常用的树脂。可以提到的实例特别包括 (甲基) 丙烯酸和其任选携带其它官能团的酯与其它烯属不饱和化合物例如苯乙烯的聚合物和共聚物;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,以及这些聚合物的任何合乎需要的混合物,以及如在 Ullmann, 第 3 版,第 11 卷,第 334 页以下中所述通过缩聚制备的脂肪酸改性的“醇酸树脂”。

[0043] 优选使用的聚合物组分是有机化合物,实例是聚丙烯酸酯,聚酯,聚己内酯,聚醚,聚碳酸酯和聚氨酯多元醇和羟基官能化环氧树脂以及这些聚合物的任何合乎需要的混合物。特别优选使用的聚合有机化合物是水性或含溶剂的或无溶剂的聚丙烯酸酯多元醇和聚酯多元醇以及它们的任何合乎需要的混合物。

[0044] 适合的聚丙烯酸酯多元醇是特别包括含羟基的单体与其它烯属不饱和单体,比如 (甲基) 丙烯酸的酯,苯乙烯, α -甲基苯乙烯,乙烯基甲苯,乙烯酯,马来酸和富马酸的单烷基酯和二烷基酯, α -烯烃以及其它不饱和低聚物和聚合物的共聚物。尤其适合的聚丙烯酸酯多元醇具有 2000-100 000g/mol, 优选 2500-50 000g/mol 和更优选 3100-40 000g/mol 的可通过凝胶渗透色谱法 (标准:聚苯乙烯) 测定的平均重均分子量, -50°C 到 100°C, 优选 -40 到 90°C 和更优选 -30°C 到 +80°C 的玻璃化转变温度 TG, < 30mg KOH/g, 优选 < 25mg KOH/g 的酸值, 和 0.5-14.0 的羟基含量。

[0045] 可以存在于本发明的涂料配制料中的溶剂包括常用溶剂,比如芳族、脂族、芳脂族或环脂族烃,部分或完全卤化的芳族、脂族、芳脂族或环脂族烃类,醇,比如甲醇,乙醇,异丙醇,丁醇,苄醇,双丙酮醇,酯,比如乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸丁酯,醚酯,比如乙酸甲氧基丙酯或乙酸丁基乙二醇酯,酮,比如丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁基酮或环己烷,强极性溶剂,比如二甲基甲酰胺和水,以及它们的混合物。

[0046] 如果这些溶剂用作本发明的涂料配制料的分散介质,可以将其它物质加入到它们中。优选的此类物质是还预期以后再次使用的那些或者改进解聚集材料的解聚集和 / 或稳定性的那些,实例是分散树脂或分散添加剂。

[0047] 优先选择低聚或聚合有机化合物,比如在漆和涂料技术中常用的以上列举的树脂和粘结剂。

[0048] 作为具有缔合作用的增稠剂,本发明的涂料配制料可以包括疏水改性 (甲基) 丙

烯酸共聚物 (HASE = 疏水改性碱溶胀性乳液)。这些产物的化学结构可以由三个嵌段组成：

[0049] a) 疏水单体, 例如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸酐

[0050] b) 疏水单体, 例如丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯以及甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸异丁酯

[0051] c) 缔合性单体, 例如至少 8 个碳原子的甲基乙烯基醚。

[0052] 所谓的聚氨酯增稠剂 (HEUR = 疏水改性的环氧乙烷-聚氨酯) 另外可以引入到本发明的涂料配制料中, 用于形成强假塑性 (触变) 粘度。这些合成增稠剂以具有大约 8000-70 000g/mol 的相对低分子量的水溶性聚氨酯为基础。该聚氨酯聚合物一般通过二异氰酸酯与二醇和疏水封闭组分的反应产生。可行的疏水封闭组分可以是以下这些: 油基, 硬脂基, 十二烷基丙基, 十八烷基, 十六烷基和壬基苯基。这类聚氨酯增稠剂可以具有线性聚合物结构和梳形聚合物结构。

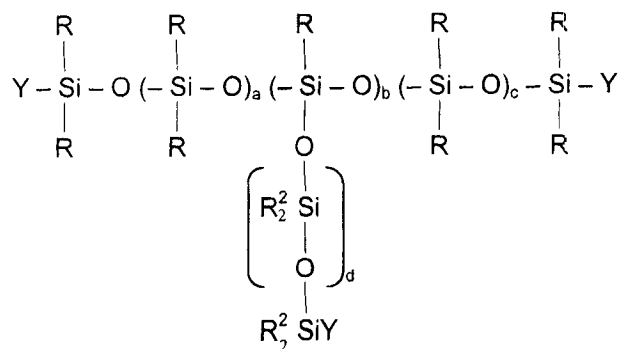
[0053] 缔合性增稠剂的亲水链段一般是聚醚或聚酯。例如, 这里可以提及马来酸和乙二醇的聚酯, 以及聚醚, 比如聚乙二醇或聚乙二醇衍生物。。可行的二异氰酸酯例如是异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI)。

[0054] 作为其它成分, 本发明的涂料配制料包括特殊表面改性二氧化硅。这些二氧化硅是沉淀二氧化硅, 热解法二氧化硅, 硅胶或由热解法硅石制备硅石, 它们的表面已经用聚合物改性。适合的表面改性硅石的选择对涂料配制料的性能具有决定性影响。

[0055] 因此, 优先选择包括其表面用至少一种聚有机基硅氧烷和 / 或改性聚有机基硅氧烷处理的至少一种二氧化硅的涂料配制料。所述二氧化硅尤其是其表面用聚醚-和丙烯酸酯-和 / 或聚丙烯酸酯-改性的聚有机基硅氧烷或聚烷氧基硅氧烷改性的那些。

[0056] 在一个优选的实施方案中, 本发明的涂料配制料包括至少一种其表面已经用具有下列通式的聚有机基硅氧烷改性的二氧化硅:

[0057]

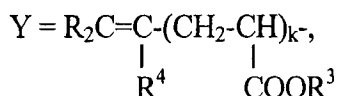


[0058] 其中

[0059] Y = -OH, -OR 或

[0060] Y = H₅C₂-O-(C₂H₄O)_m-, H₇C₃-O-(C₃H₆O)_m- 或

[0061]



[0062] R = -烷基, 尤其甲基或乙基,

[0063] R² = 烷基或 H,

[0064] R³ = 烷基,

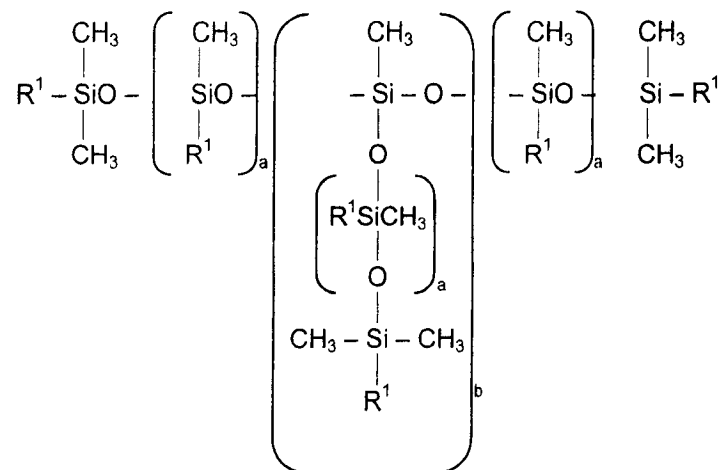
[0065] R^4 = 烷基或 H,

[0066] $a = 0-100$, $b = 0-100$, $c = 0-100$, $d = 0-100$,

[0067] $m = 0-100$ 和 $k = 0-100$ 。

[0068] 在另一个优选的实施方案中,本发明的涂料配制料包括至少一种其表面已经用具有下列通式的聚有机基硅氧烷改性的二氧化硅:

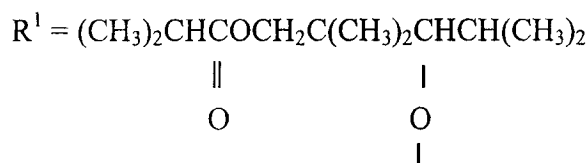
[0069]



[0070] 其中

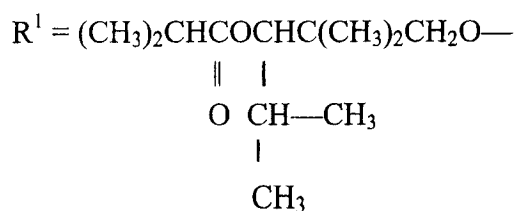
[0071] R^1 = 甲基或

[0072]



[0073] 和 / 或

[0074]



[0075] 和单元 a 的总和 = 0-100, 单元 b 的总和 $b = 0-15$, 在基团 R^1 中的甲基与烷氧基的比率小于 50 : 1 和如果 $a = 0$, $b > 1$, 和如果 $b = 0$, $a > 5$ 。进一步的细节, 尤其关于这些聚有机基硅氧烷的制备的进一步细节可以在 DE 36 27 782A1 中找到。所述专利申请的内容同样是本说明书的主题。

[0076] 对于上述聚有机基硅氧烷来说, 烷基被理解为指具有 1-100 个碳原子, 优选 1-25, 更优选 1-10 个碳原子的直链或支链烷基, 以及具有 1-15 个碳原子的环烷基。该烷基可以含有一个或多个双键或三键, 以及各原子可以用杂原子比如 O、N 或 S 来代替。

[0077] 在本发明的涂料配制料中使用的表面改性二氧化硅可以彼此独立具有一个或多个下列物理化学参数:

[0078] 碳含量: 0.5-30%, 优选 1-20%, 尤其 2-10%,

[0079] DBP(无水):100-600g/100g,优选 200-450g/100g,尤其 250-380g/100g,

[0080] 平均粒度 d_{50} :0.5-50 μm ,优选 1-30 μm ,尤其 2-20 μm ,

[0081] pH:<8。

[0082] 在本发明的涂料配制料中包含的上述表面改性二氧化硅可以通过用上述聚合物表面处理工业上常用的二氧化硅或用已知方法制备的二氧化硅来制备。该表面处理可以根据本身已知的技术来进行。

[0083] 例如,可以将工业上常用的二氧化硅,例如出自 Grace 的消光剂 (Syloid ED2, Syloid ED3, Syloid ED5, Syloid C805, Syloid C 807, Syloid C809, Syloid C812), 出自 Ineos 的消光剂 (HP260, HP270, HP285, HP39, HP395) 或出自 Silysia 的消光剂 (Sylysia 350, Sylysia370, Sylysia 270) 或出自 Degussa AG 的消光剂与上述聚合物之一混合和在室温或升温下进行表面改性 (occupation)。

[0084] 另外,可以在硅石的制备过程中用聚合物表面改性 (Belegung) 硅石。因此,该聚合物例如可以加入到二氧化硅的沉淀悬浮液中。然而,还可以采用喷雾干燥器一起喷雾二氧化硅与聚合物和在干燥的过程中进行表面改性。最后,还可以在干燥之后 - 例如在硅石的研磨过程中进行二氧化硅的表面改性。如上所述,改性二氧化硅的方法是技术人员所已知的,或者已知的方法能够容易地通过使用相应的聚合物来修改。因此,所列举的方法变型不是完全的。可以通过其它方法来进行表面改性。可以相应使用的表面改性方法的细节可以在 EP 1 281733A1 中找到。该申请的内容由此特地引入到本说明书的叙述的主题中。

[0085] 尤其优选的表面改性二氧化硅描述在 PCT/EP 03/12380 以及德国专利申请号 0 2004 012 090.0 中。所述专利申请的内容由此特意引入到本发明的内容中。

[0086] 本发明的涂料配制料优选用作涂布建筑物构件、窗框和门框的建筑漆。

[0087] 测量方法

[0088] 本发明的涂料配制料和在它们中使用的二氧化硅的物理化学数据使用下列方法测定:

[0089] 拍实密度的测定

[0090] 拍实密度用以 DIN EN ISO 787-11 为基础的方法测定。

[0091] 将规定量的预先没有筛分的样品引入到有刻度的玻璃量筒内,利用振动容量计进行固定次数的振动。该振动伴随有样品的压实。所进行分析的结果是拍实密度。

[0092] 这些测量用出自 Engelsmann Ludwigshafen 的具有计数器的振动容量计 STAV2003 型来进行。

[0093] 首先,用精密天平称 250ml 玻璃量筒的空重。然后用粉末漏斗将 250ml 的二氧化硅引入到称完空重的有刻度的量筒内,使得没有形成空穴。随后,称量样品量,达到 0.01g 的精度。此后,轻轻地拍打量筒,使得在量筒内的粉末的表面是水平的。将有刻度的量筒插入到振动容量计的相应夹持器中,并振动 1250 次。在一次振动试验之后振动样品的体积读取至 1ml 的精度。

[0094] 拍实密度 $D(t)$ 如下计算:

[0095] $D(t) = m * 1000/V$

[0096] $D(t)$:拍实密度 [g/l]

[0097] V :在振动之后的二氧化硅的体积 [ml]

[0098] m:二氧化硅的质量 [g]

[0099] 干燥失重 (LD) 的测定

[0100] 在 105℃ 下干燥 2 小时之后通过以 ISO 787-2 为基础的方法测定二氧化硅的水分含量或干燥失重 (LD)。该干燥失重主要由水分构成。

[0101] 用精密天平 (Satorius LC621S) 以 0.1mg 的精度将 10g 的粉状二氧化硅 (初始质量 E) 称量到干燥玻璃烧杯内。该玻璃烧杯用钻了许多孔 (Φ 1mm) 的铝箔覆盖。这样覆盖的玻璃烧杯在干燥烘箱内在 105℃ 下干燥 2 小时。此后, 将热玻璃烧杯在干燥器中的干燥剂上冷却到室温, 并保持至少 1 小时。

[0102] 为了测定最终质量 A, 用精密天平将玻璃烧杯称量至 0.1mg 的精度。按 % 计的水分含量 (LD) 根据下式测定:

[0103] $LD = (1-A/E) * 100$,

[0104] 其中 A = 最终质量 (g) 和 E = 初始质量 (g)。

[0105] 烧失量 (LOI) 的测定

[0106] 根据该方法, 二氧化硅的重量损失用以 DIN EN ISO 3262-1 为基础的方法在 1000℃ 下测定。在该温度下, 物理和化学结合的水和其它挥发性成分逃出。所研究的样品的水分含量 (LD) 通过以 DIN EN ISO 787-2 为基础的上述方法“干燥失重的测定”来测定。

[0107] 以 0.1mg 的精度将 0.5g 的二氧化硅 (初始质量 E) 称量到已经预先煅烧的称完空重的瓷坩锅中。该样品在马弗炉中在 $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ 下加热 2 小时。随后, 在具有作为干燥剂的硅胶的干燥箱内将瓷坩锅冷却到室温。最终质量 A 用重量分析法测定。

[0108] 烧失量 LOI (%) 根据下式来获得:

[0109] $LOI = (1-A/F) * 100$ 。

[0110] F 是校准初始质量, 按干燥物质计 (g), 并根据下式来计算:

[0111] $F = E * (1-LD/100)$ 。

[0112] 在计算式中, A = 最终质量 (g), E = 初始质量 (g) 和 LD = 干燥失重 (%)。

[0113] 碳含量 (C%) 的测定

[0114] 二氧化硅的碳含量使用 C-mat 500 (**Ströhlein** Instruments) 测定。样品在大约 1350°C 下热处理, 通过氧气流将碳氧化成 CO_2 。 CO_2 在红外室中测定。

[0115] 在测量中, 就碳含量是否高于或低于 1% 进行区分。如果均匀的硅石样品的碳含量高于 1%, 测量在仪器的“高”范围内进行; 如果它低于 1%, 测量在“低”范围内进行。

[0116] 首先, 测量对样品。为此, 用分析天平将 0.14-0.18g 的对照样品称量到通过煅烧净化并冷却到室温的瓷舟内。当开启启动按钮时, 重量被输出, 因为该天平与 C-mat 偶联。该舟必须在 30 秒内被推动到燃烧管的中部。当燃烧结束时, 测量被转换成脉冲和通过计算机来评价。进行至少 3 次测定 (取决于匹配值)。如果适当的话, 有必要重新调节仪器的系数 (关于细节, 参看 C-mat 500, **Ströhlein** Instruments 的操作规程)。该系数根据下列公式来计算:

[0117]

$$\text{系数} = \frac{\text{设定值(标准)} * \text{初始质量(标准)}(g) * 10^8}{\text{脉冲}}$$

[0118] 随后,测定二氧化硅。该初始值是 0.04-0.05g。瓷舟用瓷盖覆盖。在偏差 > 0.005% 的情况下,进行更高次数的测量并计算平均值。

[0119] C-mat 500 根据从 **Ströhleim** Instruments 得到的操作规程来操作。

[0120] 碳含量如下所示计算并以单位 % 表示:

[0121] 碳含量 = $(1 * F * 10^{-8}) / E$

[0122] 1 = 脉冲

[0123] F = 系数

[0124] E = 初始质量, g

[0125] pH 的测定

[0126] 以 DIN EN ISO 787-9 为基础的方法用于在 20℃ 下测定二氧化硅的水悬浮液的 pH。

[0127] 在 pH 测定之前,必须使用缓冲溶液在 20℃ 下校准 pH 计 (Knick, Type : 具有温度传感器的 766pH 计 Calimatic) 和 pH 电极 (Schott, N7680 复合电极)。选择校准功能,使得所用两种缓冲溶液包括样品的预计 pH (pH4.00 和 7.00, pH7.00 和 pH9.00, 以及视需要 pH7.00 和 12.00 的缓冲溶液)。

[0128] 以 0.01g 的精度,用精密天平将 5.00g 的具有 $4 \pm 2\%$ 的水分含量的粉状二氧化硅称量到预先称空重的宽颈玻璃瓶内。使用 20℃ 的温度下的冷去离子水将该悬浮液补充到 100ml 刻度。如果所研究的样品不能被水充分润湿,那么使用 50.0ml 的分析级甲醇和 50.0ml 的去离子水将该悬浮液补充到 100ml 刻度。

[0129] 随后,在 20℃ 下使用振荡器 (Gerhardt, Model LS10, 55W, level7) 将该悬浮液在密封容器内振动 5 分钟的时间。此后直接测定 pH。为了测量,该电极首先用去离子水冲洗和然后用一部分的悬浮液冲洗,然后浸渍到悬浮液中。然后将该磁力搅拌棒加入到该悬浮液中,在其中在悬浮液中形成了轻微的漩涡的恒定搅拌速度下进行 pH 测定。当 pH 计显示了恒定的值时,读取显示器上的 pH。

[0130] DBP 吸收 (DBP) 的测定

[0131] 如下所示通过以标准 DIN 53601 为基础的方法测定属于二氧化硅的吸收的衡量标准的 DBP 吸收 (DBP 值):

[0132] 将 12.50g 的粉状二氧化硅 (水分含量 $4 \pm 2\%$) 引入到布拉本德 (Brabender) 吸收计 "E" (absorptometer) (没有扭矩传感器的输出滤波器的阻尼) 的捏合室 (货号 279061)。在连续的混合 (捏合桨叶在 125rpm 的速度下旋转) 的同时,用布拉本德 T90/50 Dosimat 在室温下以 4ml/min 的速度将邻苯二甲酸二丁酯滴加到该混合物中。它的利用混合的引入仅用少量的力来进行,并且通过数字显示器来监控。在测定的末尾,混合物变成糊状,这由所需力的急剧增加来指示。在数字 600 (0.6Nm 的扭矩) 的显示读数下,电接触切断捏合机和 DBP 进料。DBP 进料的同步电动机偶联于数字计数器,这样能够读出 DBP 的消耗。

[0133] DBP 吸收按 g/100g 报告,并且使用下列公式计算:

$$[0134] \quad DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100g} + K$$

[0135] 其中 DBP = DBP 吸收, g/100g

[0136] V = DBP 的消耗, ml

[0137] D = DBP 的密度, g/ml (1.047g/mol, 20℃)

[0138] E = 二氧化硅的初始质量, g

[0139] K = 按照水分校准表的校准值, g/100g。

[0140] DBP 吸收规定用于无水干燥二氧化硅。当使用湿二氧化硅时,有必要考虑用于计算 DBP 吸收的校准值 K。该值可以使用水分校准表测定;例如,对于 DBP 吸收,具有 5.8% 的水含量的二氧化硅意味着 33g/100g 的增加。二氧化硅的水分含量根据所述“干燥失重的测定”方法来测定。

[0141] 邻苯二甲酸二丁酯吸收的水分校准表 - 无水

[0142]

% 水	% 水				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

[0143] 漆和着色剂的粘度的测定

[0144] 将二氧化硅加入到漆中可以影响其粘度。根据各制备规程制备所研究的漆。在适当的储存时间(1 天,10 天和 / 或 14 天)之后,将 80ml 的漆引入到 100ml 的容器内(直径 45mm)。将该漆料放置大约 2 小时以便脱挥发分。在开始测量之前补救,开启粘度计(Haake Viscometer6^R),进行自测试,以及设定该仪器的芯轴尺寸和旋转速度。为了测定漆料的动态粘度,选择下列设置值:

[0145]

设置	漆料的量	容器尺寸 / 直径	芯轴尺寸	旋转速度
1	80ml	100ml/45mm	R6	6rpm
2	80ml	100ml/45mm	R6	60rpm

[0146] 将芯轴(R6)插入到粘度计上,并浸渍在漆料中达到芯轴刻度。启动粘度计。让该芯轴在漆料中旋转 2 分钟,然后读出设置 1 的测量值。此后,该芯轴在漆料中再旋转 2 分钟,最后读出设置 2 的测量值。制备和测量在 23°C 和 50% rh 下进行。触变指数 TI 6/60 如下

计算：

[0147]

在 6rpm 下的动态粘度

$$TI\ 6/60 = \frac{\text{在 6rpm 下的动态粘度}}{\text{在 60rpm 下的动态粘度}}$$

[0148] 60° 和 85° 反射值的测定

[0149] 由于漆膜表面的故意变粗糙导致的对反射率的影响是以 SiO₂ 为基础的突出性能。反射值因此是用于表征消光漆膜的重要标准。

[0150] 该测量的先决条件是所要测量的漆膜表面是平面、清洁和固化的。

[0151] 该测量应该在样品的至少 3 个代表性位置上利用反射计用根据 DIN 67530 的测量几何条件进行（例如浊度 - 光泽，BYK Instruments）。如果各次测量彼此偏差太大，那么通常应该在代表性位置进行进一步测量，或者各测量的次数应该增加到 > 3。关于 BYK 浊度 - 光泽，显示器显示了测量的标准偏差。如果该标准偏差 $s > 0.5$ ，适当的是采取上述措施。平均值报告至 1 个小数位。

[0152] 在消光漆膜表面的表征中，已经发现用 60° 和 85° 测量几何条件进行测量是适当的。在由 DIN 67530 产生的偏差中，因此，消光漆膜表面的反射值使用两个测量几何条件测定。

具体实施方式

[0153] 实施例

[0154] 以下的实施例用来举例说明本发明，而不限其范围。

[0155] 使用下列二氧化硅用于下述性能调查研究：

[0156] 现有技术二氧化硅：

[0157] 二氧化硅 1 :Acematt TS 100 (Degussa AG)

[0158] 二氧化硅 2 :Acematt HK 400 (Degussa AG)

[0159] 二氧化硅 3 :Acematt OK 412 (Degussa AG)

[0160] 本发明的表面改性二氧化硅

[0161] 二氧化硅 4 :由具有下列物理化学性能的亲水热解法硅石 (Aerosil300)：

[0162] BET 比表面积 [m²/g]：290.0

[0163] pH：4.2

[0164] 拍实密度 [g/l]：35

[0165] 干燥失重 [%]：0.8

[0166] DBP, 无水 [g/100g]：305.0

[0167] C 含量 [%]：0

[0168] 和涂布剂 (TEGO Foamex 845, TEGO GmbH) 具有下列物理化学性能的聚硅氧烷乳液制备：

[0169]

形式：	触变液体
-----	------

颜色：	白色
气味：	轻微的固有气味
沸腾温度：	大约 100℃
密度：	大约 1g/cm ³ (20℃)
水溶性：	混溶
pH：	5-8(20℃, 原始状态)

[0170] 该涂布剂 (TEGO Foamex 845, TEGO GmbH) 由用 210g 水稀释的 656.4g 的聚硅氧烷水乳液组成。通过添加 NH₄OH 将该涂布剂的 pH 调至 11.3。使用双流喷嘴, 在室温下将 0.865kg 的涂布剂喷涂于 2kg 的热解法硅石上。所用混合容器是犁铧形混合器。这样润湿的材料的干燥失重是 24.4%。

[0171] 该润湿的材料在气体喷射磨 (通过量: 7kg/h) 中研磨, 随后在 120℃ 下干燥 13 小时。

[0172] 二氧化硅 5 和 6 如下制备:

[0173] 通过 DE 1 767 332 的方法制备沉淀硅石。为此, 在具有搅拌装置的可加热的 120L 沉淀容器内加入 80L 的水, 它使用 5.5L 的水玻璃 (密度 = 1.346g/l, SiO₂ 含量 = 27.3%, Na₂O 含量 = 7.9%) 调至 20 的碱值。将该初始加料加热到 85℃。在该温度下, 进行完全的沉淀。此后, 平行地, 以 207ml/min 的速度计量加入水玻璃, 以及以 45ml/min 的速度计量加入硫酸 (50%), 该计量添加应使得碱值没有改变。从第 30 分钟开始, 引入剪切装置, 并在进一步沉淀的过程中用使得在沉淀的末尾获得 d₅₀ = 7 μm 的粒度分布的强度剪切沉淀悬浮液。在第 45 分钟之后, 水玻璃和硫酸的计量添加中断 30 分钟。然后, 重新接通水玻璃和硫酸, 并以与以上相同的速度添加。在另外 45 分钟之后, 停止水玻璃的添加, 计量添加硫酸, 直到达到 3.5 的 pH 为止。此后, 沉淀结束。

[0174] 随后, 将 1.25kg (二氧化硅 5) 或 2.5kg (二氧化硅 6) 的聚有机基硅氧烷乳液 (TEGO Foamex 845, TEGO GmbH) 一次性加入到硅石悬浮液中, 随后将该悬浮液在 60℃ 的升温下搅拌 30 分钟的时间。此后, 按照 DE 17 67 332, 滤出这样涂布的硅石, 洗涤, 干燥, 研磨和分类。

[0175] 二氧化硅 1-6 具有如下所示在表 1 中给出的物理化学参数:

[0176] 表 1:

[0177]

	有机改性剂	拍实密度 g/l	LD%	LOI%	C%	pH	DBP (无水) g/100g
二氧化硅 1 (现有技术)	-	39	2.3	2.4	0	6.2	397

二氧化硅 2(现有技术)	—	134	6.2	4.5	—	6.4	275
二氧化硅 3(现有技术)	PE 蜡	136	4.7	10.8	5.2	6.1	265
二氧化硅 4(本发明)	聚硅氧烷	24	1.6	4.9	3.0	6.5	3411)
二氧化硅 5(本发明)	聚硅氧烷	129	4.1	5.5	2.1	6.3	288
二氧化硅 6(本发明)	聚硅氧烷	131	3.5	10.2	6.3	7.5	278

[0178] $^{1)}\text{DBP}(\text{原始状态}) = 326\text{g}/100\text{g}$

[0179] 实施例 1 :

[0180] 配制成触变的溶剂型装饰漆的性能结果

[0181] 根据配方 1 制备漆料。将条目 1-4 的原材料加入到 5L 不锈钢容器内并使用溶解器盘片 (直径 75mm) 在 2000rpm 下分散 5 分钟。然后添加条目 5 和 6。再次用相同的设置进行分散。添加条目 7, 如前进行分散, 获得均匀的混合物。然后将该漆料脱挥发分。

[0182] 将 100g 的以上制备的漆料批料转移到 350ml PE 烧杯内, 再添加二氧化硅。使用在漆料工业中常用的溶解器 (直径 45mm), 将二氧化硅在 2000rpm 下搅拌到该漆料中达 5 分钟。对于所有实施例, 二氧化硅 (条目 8) 的浓度保持恒定在 15wt%, 以粘结剂固体为基准计 (条目 1 和 2)。在混入二氧化硅之后, 该漆料在 23°C 和 50% rh 下储存 1 天或 10 天, 然后在 6 和 60rpm 下测定粘度。结果在表 2 中总结。

[0183] 配方 1

[0184]

条目 No.		重量百分率, %
1	Super Gelkyd 6006 WDA 55(聚酰胺改性醇酸树脂), 55%, 溶于白油 (Testbenzin) (Cray Valley, 2002/11 的产品数据表)	25.0
2	Synolac 6005 WD 65(脂肪酸改性的长油醇酸树脂), 65%, 溶于白油, (Cray Valley, 2003/11 的产品数据表)	55.5
3	Exxsol D60 (Exxon Mobil Chemical, 2003/07 的产品数据表)	8.5

4	Exxsol D40 (Exxon Mobil Chemical, 2003/07 的产品数据表)	8.5
5	Soya lecithin STA, 50%, 溶于白油 (Lubrizol, edition 01/02)	1.4
6	Borchinox M2 (抗结皮剂, 2002. 12. 12 的产品数据表)	0.7
7	Soligen calcium (干燥剂, Borchers, 2003. 10. 22 的产品数据表)	1.4
	总计	100.0
8	二氧化硅	5.4

[0185] 在本发明的涂料体系中, 与没有二氧化硅的涂料配制料相比, 希望表面改性二氧化硅的添加应该尽可能小地降低粘度。粘度的增加可以具有益处, 因为这对在施涂之后的流动特性具有积极影响。

[0186] 表 2 显示, 与没有二氧化硅的相同的涂料配制料相比, 本发明的涂料配制料的粘度没有降低。相反, 包括用 PE 蜡表面改性的硅石的现有技术涂料配制料显示了显著降低的粘度。而且, 至少 2 的高触变指数显示, 本发明的涂料配制料满足了由触变或假塑性涂料构成的要求, 即在高剪切负荷下尽可能高度流动。

[0187] 表 2:

[0188]

涂料配制料 所含的二氧 化硅	SiO ₂ 的涂 布剂	粘度 [mPas], 在 1 天之后测 量			粘度 [mPas], 在 10 天之 后测量		
		6rpm	60rpm	TI6/60	6rpm	60rpm	TI6/60
二氧化硅 3 (现有技术)	PE 蜡	5300	2800	1.89	6600	3100	2.13
二氧化硅 4 (本发明)	聚硅氧烷	23100	7600	3.04	25400	8700	2.92
二氧化硅 5 (本发明)	聚硅氧烷	8200	3700	2.22	12400	4700	2.63
二氧化硅 6 (本发明)	聚硅氧烷	9500	3900	2.44	13700	4400	3.12
没有二氧化 硅		8100	2600	3.12	8100	2900	2.79

[0189] 实施例 2：

[0190] 配制成假塑性的水分散体型着色剂的性能结果

[0191] 根据配方 2 制备分散体型着色剂。

[0192] 配方 2

[0193]

条目 No.		重量份
1	NeoPac E-140 (NeoResins, 1995. 6. 1 的产品数据表)	92. 0
2	Dowanol DPM (Dow, 2004/03 的产品数据表)	4. 5
3	Tego Foamex 822 (Tego GmbH, 2004/01 的产品数据表)	0. 6
4	Borchigel L-75N 1 : 1, 在水中 (Borchers, 2002. 12. 12 的产品数据表)	1. 8
5	Viscalex VG 2 1 : 1 去离子水, pH5. 7 (Ciba Speciality Chemicals, Version 2 of Apr. 27, 2004)	0. 6
6	Tego Glide 410 (Tego GmbH, 2004/01 的产品数据表)	0. 5
总计		100. 0
7	二氧化硅	1. 5
总计		101. 5

[0194] 在搅拌下将条目 2-6 加入到初始粘结剂加料 (条目 1), 并将各组分均匀混合。随后, 在使用浆式搅拌器 (圆盘 Φ 45mm) 分散的同时将二氧化硅引入到该混合物中, 并在 2000rpm 下分散 10 分钟。

[0195] 根据配方 2, 混入 1.5 重量份的二氧化硅并用浆式搅拌器在 2000rpm 下分散 10 分钟。在 23℃ 下储存 1 天和 14 天之后, 使用 HaakeRV6 (4 号芯轴) 在 6 和 60rpm 下测量该批料, 以及测定触变指数 TI_{6/60} (表 3)。使用引入了二氧化硅的在 23℃ 和 50% rh 下储存 1 天之后的涂料批料测定 60° 和 85° 反射值。

[0196] 在 1 天之后的粘度的测量显示包括表面改性的二氧化硅 (二氧化硅 4-6) 的本发明的涂料配制料在高剪切状态下和在低剪切状态下具有对涂料配制料的粘度仅仅很小的影响。在低剪切状态下, 粘度降低 0-36%, 而对比实施例急剧地影响了涂料配制料的粘度 (降低高达 76%)。

[0197] 本发明的涂料配制料的触变指数和对比实施例的那些是在相同的数量级范围内。然而, 因为在低剪切状态下的粘度的绝对值明显高于包括对比实施例的涂料配制料的那

些,这表明只有本发明的涂料配制料满足对于触变或假塑性涂料配制料施加的要求,即在低剪切和高剪切状态下尽可能小地影响触变或假塑性涂料配制料的粘度。

[0198] 已知的是,引入了作为消光剂的二氧化硅的涂料配制料的粘度可以随时间而降低。在 14 天之后测定的在表 3 中的粘度测量值显示,在对比实施例的情况下,该降低明显高于这些涂料配制料的情况。

[0199] 表 4 比较了用添加了二氧化硅的在 23℃和 50% rh 下储存 1 天的涂料配制料测定的本发明和对比实施例的涂料配制料的 60° 和 85° 反射值。这些数值显示,本发明的涂料配制料具有比得上对比实施例的消光。

[0200]

表 3:

涂料配制料 所含的二氧 化硅	SiO ₂ 的涂布剂	粘度[mPas], 在 1 天之后测量					粘度[mPas], 在 14 天之后测量				
		6rpm	% ³⁾	60rpm	% ³⁾	TI 6/60	6rpm	% ⁴⁾	60rpm	% ⁴⁾	TI 6/60
二氧化硅 1 ¹⁾	--	6000	76	3800	70	1.58	4360	27	2090	45	2.09
二氧化硅 2 ¹⁾	--	16600	35	8900	31	1.87	7600	54	3900	56	1.95
二氧化硅 3 ¹⁾	PE 蜡	9600	62	5900	54	1.63	5740	40	2490	58	2.31
二氧化硅 4 ²⁾	聚硅氧烷	25900	-2	12300	4	2.11	20320	22	10930	11	1.86
二氧化硅 5 ²⁾	聚硅氧烷	18350	28	11410	11	1.61	11940	35	6260	45	1.91
二氧化硅 6 ²⁾	聚硅氧烷	16150	36	10200	20	1.58	10010	38	6370	38	1.57
没有二氧化 硅		25400	0	12800	0	1.98	n.d.		n.d.		

n.d. = 未测定

¹⁾ 现有技术

²⁾ 本发明

³⁾ 在相等剪切下与没有二氧化硅的涂料配制料的粘度的绝对值的百分率偏差

⁴⁾ 在具有相同二氧化硅的涂料配制料的情况下在 1 天之后的粘度的绝对值的百分率偏差。

[0201] 表 4
[0202]

	SiO ₂ 的涂布剂	60° 反射值	85° 反射值
二氧化硅 1(现有技术)	-	18. 2	42. 9
二氧化硅 2(现有技术)	-	18. 5	43. 1
二氧化硅 3(现有技术)	PE 蜡	18. 7	43. 4
二氧化硅 4(本发明)	聚硅氧烷	20. 4	48. 5
二氧化硅 5(本发明)	聚硅氧烷	18. 7	47. 7
二氧化硅 6(本发明)	聚硅氧烷	19. 9	52. 9