

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/012547 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 9/08 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063842

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2006 (04.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 035 442.4 28. Juli 2005 (28.07.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-
Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTHEL, Herbert
[DE/DE]; Lessingstrasse 13, 84547 Emmerting (DE).
DREYER, Michael [DE/DE]; Lessingstrasse 38, 84508
Burgkirchen (DE). GOTTSCHALK-GAUDIG, Torsten
[DE/DE]; Wöhlerstrasse 16, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: DEFFNER-LEHNER, Maria usw.; Wacker
Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: STABILISED HDK SUSPENSIONS FOR REINFORCEMENT OF REACTIVE RESINS

(54) Bezeichnung: STABILISIERTE HDK SUSPENSIONEN ZUR VERSTÄRKUNG VON REAKTIVHARZEN

(57) Abstract: Suspensions, containing at least 3 wt. % of particulate thickening agent, with an amount of at least 5 wt. % of a polymer, based on the pure particulate thickening agent without polymer, is bonded to said particulate thickening agent in the suspension, optionally at least one further polymer or several polymers are present free in the suspension, the relative viscosity η/η_0 , where ? and ?₀ are measured at the same temperature and at 25 °C, is less than 100 and the relative viscosity η/η_0 changes by less than a factor of 10 after storage for at least one week at a temperature of 40 °C and contains liquid phases, which, based on the total liquid phase, comprises 0 - 80 wt. % of a solvent or low molecular weight cross-linkable components with a viscosity of less than 100 mPas at 25 °C and, based on the total liquid phase, comprise 10-100 wt. % of polymer components or a mixture of two or more physically or chemically cross-linkable polymers.

(57) Zusammenfassung: Suspension, wobei sie zumindest 3 Gewichtsprozent an partikulärem Verdickungsmittel enthält, wobei zumindest von einem Polymer eine Menge von mindestens 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die reine partikuläre Verdickungsmittelmasse ohne Polymer, an diese partikuläre Verdickungsmittel in der Suspension gebunden ist, und dass gegebenenfalls zumindest ein weiteres Polymer oder mehrere Polymere auch frei in der Suspension vorliegt, dass die relative Viskosität η/η_0 , wobei η und η_0 bei gleicher Temperatur und bei einer Temperatur von 25 °C gemessen werden, kleiner als 100 ist und sich die relative Viskosität η/η_0 bei einer Lagerung von mindestens einer Woche bei einer Temperatur von 40 °C um weniger als den Faktor 10 ändert, und flüssige Phase enthält, die bezogen auf die gesamte flüssige Phase 0 - 80 Gewichtsprozent eines Lösemittels oder niedermolekulare vernetzbaren Komponente mit einer Viskosität kleiner 100 mPas bei 25 °C und die bezogen auf die gesamte flüssige Phase 10-100 Gewichtsprozent einer Polymerkomponente oder eines Gemisches aus zwei oder mehreren physikalisch oder chemisch vernetzbaren Polymeren enthält.

WO 2007/012547 A2

Stabilisierte HDK Suspensionen zur Verstärkung von Reaktivharzen

Die Erfindung betrifft eine Suspension und daraus hergestellte
5 Produkte.

Bekannt ist der Einsatz von pyrogener Kieselsäure als
Verdickungsmittel und rheologisches Additiv. Pyrogene
Kieselsäure zeigt eine hohe Raumerfüllung und starke
10 interpartikuläre Wechselwirkung, und erzeugt in flüssigen
Medien stabile Gelzustände, insbesondere bei hohem Festgehalt.

Zum Einsatz als Verstärkerfüllstoff in reaktiven Harzen und
Polymersystemen sind jedoch hohe Beladungen mit aktiven
15 Füllstoffen, die zugleich partikuläre Verdickungsmittel sind,
wie zum Beispiel mit pyrogener Kieselsäure, notwendig.
Eine hohe Verdickungswirkung und damit hohe Viskosität und
Gelzustand, damit Verlust der Fließfähigkeit, stellt in vielen
Fällen ein großes Problem bei der Verarbeitung von aktiven,
20 feinteiligen und kolloidalen Füllstoffen dar. Es resultiert
eine hohe Viskosität, schlechte Fließfähigkeit, Verstrammung,
Nicht-Pumpbarkeit, Nicht-Verstreichbarkeit, Nicht-Sprühbarkeit,
unzureichender Verlauf bei Farben, Lacken und
Oberflächenbeschichtungen, und ungenügende Eigenschaften bei
25 der Verarbeitung.

Bekannt ist, dass die Verdickungswirkung von kolloidalen
Füllstoffen im Zusammenhang mit OH- Gruppen an ihrer Oberfläche
stehen und zum anderen oxidische Füllstoffe mit hoher
30 spezifischer Oberfläche starken Van-der-Waals Wechselwirkungen
unterliegen, und so Flüssigkeiten wie Polymere, reaktive Harze,
Farben, Lacke, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Elastomere und
Plastomere verdicken und verstrammen, das heißt deren
Viskosität erhöhen.

35

Ein bekannter Weg die Verdickungswirkung von Metalloxiden, die zugleich partikuläre Verdickungsmittel sind, zu unterdrücken, ist diese oberflächenzubehandeln. Oberflächenbehandlung kann jedoch in vielen Fällen ebenfalls zu einer ausgeprägten
5 Steigerung der Viskosität und der Entstehung einer Fließgrenze führen, wie in EP-A-0686676 beschrieben.

Aufgabe der Erfindung ist es den Stand der Technik zu verbessern und insbesondere fließfähige Systeme bei
10 gleichzeitig hohem Anteil von üblichen „Verdickungsmitteln“, das zugleich als Verstärkerfüllstoff dient, zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

15

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass stabile Suspensionen von feinteiligen und kolloidalen Partikeln, die zugleich partikuläre Verdickungsmittel sind, dadurch erhalten werden, dass Polymere stabil an die feinteiligen und
20 kolloidalen Partikel, die zugleich partikuläre Verdickungsmittel sind, in der Suspension gebunden werden, wobei hier Bindung starke physikalische Bindungen und chemische Bindungen umschließt, und so der Einsatz von feinteiligen Partikeln, die zugleich partikuläre Verdickungsmittel sind, zur
25 Verstärkung von Reaktivharzen wie Klebstoffen, Beschichtungsstoffen und Druckfarben durch den Einsatz erfindungsgemäß stabilisierter Suspensionen, wie zum Beispiel Dispersionen, von partikulären Verdickungsmittel ermöglicht wird.

30

Überraschenderweise können so großvolumig technisch verfügbare und kostengünstig herstellbare partikuläre Verdickungsmittel, wie gefällte Kieselsäure und pyrogene Kieselsäure, pyrogene Aluminiumoxide und Titandioxide, als Verstärkerfüllstoffe bei
35 hohem Füllgrad und damit hoher Verstärkungswirkung und

gleichzeitig niedriger Viskosität, und damit kostengünstiger Handhabung und guter und einfacher Verarbeitung der erfindungsgemäßen Suspensionen eingesetzt werden.

- 5 Ein Gegenstand der Erfindung ist eine Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass sie zumindest 3 Gewichtsprozent, bevorzugt zumindest 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt zumindest 12 Gewichtsprozent, im Besonderen bevorzugt zumindest 15, ganz besonders bevorzugt zumindest 18 Gewichtsprozent, im speziellen
- 10 bevorzugt zumindest 24 Gewichtsprozent an partikulärem Verdickungsmittel enthält, wobei zumindest von einem Polymer eine Menge von mindestens 5 Gewichtsprozent, bevorzugt mindestens 10 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt mindestens 20 Gewichtsprozent, ganz besonders bevorzugt mindestens 33
- 15 Gewichtsprozent, im Besonderen bevorzugt mindestens 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die reine partikulärem Verdickungsmittelmasse ohne Polymer, an diese partikulären Verdickungsmittel in der Suspension gebunden ist, und dass gegebenenfalls zumindest ein weiteres Polymer oder mehrere
- 20 Polymere auch frei in der Suspension vorliegt, dass die relative Viskosität $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$, wobei η und η_0 bei gleicher Temperatur und bei einer Temperatur von 25°C gemessen werden, kleiner als 100, bevorzugt kleiner 50, besonders bevorzugt kleiner 10, ganz besonders bevorzugt kleiner 5, im Besonderen
- 25 bevorzugt kleiner 3 und herausragend bevorzugt kleiner 2 ist und sich die relative Viskosität η/η_0 bei einer Lagerung von mindestens einer Wochen, bevorzugt von mindestens 4 Wochen, besonders bevorzugt von mindestens 3 Monaten, ganz besonders bevorzugt von mindestens 6 Monaten, im Besonderen bevorzugt von
- 30 mindestens 12 Monaten, bei einer Temperatur von 40°C um weniger als den Faktor 10, bevorzugt um weniger als den Faktor 10, bevorzugt um weniger als den Faktor 5, besonders bevorzugt um weniger als den Faktor 2,5, ganz besonders bevorzugt um weniger als den Faktor 1,5 ändert, und flüssige Phase enthält, die
- 35 bezogen auf die gesamte flüssige Phase 0 - 80 Gewichtsprozent,

bevorzugt 0 - 50 Gewichtsprozent, bevorzugt 0 - 25 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Lösemittel, wobei das Lösemittel auch eine vernetzbaren Komponente sein kann, mit einer Viskosität kleiner 100 mPas, bevorzugt kleiner 10 mPas, bei 25°C und die bezogen auf die gesamte flüssige Phase 10-100 Gewichtsprozent, bevorzugt 50-100 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 75-100 Gewichtsprozent einer Polymerkomponente oder eines Gemisches aus zwei oder mehreren physikalisch oder chemisch vernetzbaren Polymeren, enthält.

10

Die Bestimmung der Menge an auf partikulärem Verdickungsmittel gebundenem Polymer in der Suspension kann zum Beispiel durch Filtration des partikulären Verdickungsmittels mit Feinfiltern, Ultrafeinfiltern mit und ohne Druck, zum Beispiel durch Drucknutschen und Submicron-Feinfiltern erfolgen. Bevorzugt wird dabei das Filtrat mehrfach mit einem geeigneten Lösemittel gewaschen, bevorzugt 3 mal, besonders bevorzugt 5 mal. Ein geeignetes Lösemittel ist ein solches, dass das gebundene Polymer im ungebundenen Zustand gut lösen würde. Bevorzugt wird der Filterkuchen gewaschen, bis die Waschflüssigkeit weniger als 1 Gewichtsprozent Polymer bezogen auf im Analysengang eingesetztes partikuläres Verdickungsmittel aufweist. Andere bevorzugte und geeignete Methoden ist Zentrifugation bei mittlerem Gravitationsfeld, so eingestellt, dass partikuläres Verdickungsmittel innerhalb der Analysenzeit sedimentiert, aber Polymer noch nicht sedimentiert, und wie oben beschrieben mehrfaches Waschen mit Lösemittel. Geeignete Methoden zur Bestimmung auf anorganischem partikulärem Verdickungsmittel gebundenem Polymer sind Elementaranalyse auf Kohlenstoffgehalt, Stickstoffgehalt, Siliziumgehalt, Kernspinresonanzmethoden wie $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{15}\text{N-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, sowie Infrarotanalytik in den verschiedenen Varianten wie FTIR, DRIFT, ATIR.

30

Die relative Viskosität η/η_0 ist definiert als das Verhältnis der Viskosität η der Suspension, die erfindungsgemäß

35

partikuläres Verdickungsmittel enthält und der Viskosität η flüssige Phase ohne partikuläres Verdickungsmittel, wobei η und η_0 bei gleicher Temperatur und bei einer Temperatur von 25°C gemessen werden.

5

Bei den erfindungsgemäßen partikulären Verdickungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also zwischen 900 und 1100 hPa, feste partikuläre Verdickungsmittel.

10

Die erfindungsgemäßen partikulären Verdickungsmittel sind bevorzugt unlöslich oder schwerlöslich in Wasser oder in anderen Lösemitteln, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension eingesetzt werden können.

15

Die erfindungsgemäßen partikulären Verdickungsmittel weisen bevorzugt eine Löslichkeit, in Wasser bei pH 7,33 und einem Elektrolythintergrund von 0,11 Mol/l und einer Temperatur von 37°C, von kleiner 0,1 g/l, besonders bevorzugt von kleiner als 0,05 g/l, auf, bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also zwischen 900 und 1100 hPa.

20

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten partikulären Verdickungsmittel eine Molmasse größer 10.000 g/Mol, besonders bevorzugt eine Molmasse von 50.000 bis 100.000.000 g/Mol, insbesondere von 100.000 bis 10.000.000 g/Mol, auf, jeweils gemessen bevorzugt mittels statischer Lichtstreuung.

25

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten partikulären Verdickungsmittel einen Kohlenstoffgehalt von kleiner als 50 Gewichtsprozent, bevorzugt von kleiner als 10 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt von kleiner als 5 Gewichtsprozent, ganz besonders bevorzugt von kleiner als 1 Gewichtsprozent, im Besonderen bevorzugt kleiner als 0,1 Gewichtsprozent, auf.

30

35

Die erfindungsgemäßen partikulären Verdickungsmittel haben bevorzugt eine Mohs-Härte gleich oder größer 1. Besonders bevorzugt weisen die partikuläre Verdickungsmittel eine Mohs-Härte größer als 4, ganz besonders bevorzugt von größer als 5, auf.

Partikuläre Verdickungsmittel können bestehen aus vorzugsweise silizium-organischen Harzen, wie Silikonharze, wie z.B. Methylsilikonharze, zum Beispiel bestehend aus Einheiten der Formel $[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}]$ oder Phenylsilikonharzen, zum Beispiel bestehend aus Einheiten der Formel $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]$ oder Methylphenylsilikonharzen, zum Beispiel bestehend aus Einheiten der Formel $[(\text{CH}_3)_x(\text{C}_6\text{H}_5)_y\text{SiO}_{3/2}]$ mit $x+y=1$, oder aus organischen Harzen, wie Epoxidharzen, wie Acrylharze, z.B. Polymethylmethacrylate, sowie Polymere, wie Polyolefine, z.B. Polystyrol, sowie Metallkolloide, z.B. Silberkolloide, sowie Metalloxide, z.B. Oxide der III. Hauptgruppe, wie Aluminiumoxide, Oxide der IV. Hauptgruppe, wie Siliziumdioxide, Germaniumoxide, und der V. Hauptgruppe, wie Antimonoxide, oder wie Antimonzinnoxide und z.B. Oxide der Nebengruppenmetalle, wie Titan(IV)dioxide, wie Zirkon(IV)oxide, wie Zinkoxide, wie Eisenoxide, zum Beispiel wie Eisen(II)oxide, Eisen(III)oxide, wie zum Beispiel Magnetite, Ferrite, und wie Oxide der Lanthaniden, wie Cer(IV)oxide; sowie beliebige Mischungen aus diesen Oxiden, wie Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Mischoxide mit beliebiger Zusammensetzung, bevorzugt mit einem Gehalt an 20 bis 100 Gewichtsprozent Siliziumdioxid, wie Siliziumdioxid-Eisen(III)oxid-Mischoxide mit beliebiger Zusammensetzung, bevorzugt mit einem Gehalt an 20 bis 100 Gewichtsprozent Siliziumdioxid, wie Siliziumdioxid-Titan(IV)oxid-Mischoxide mit beliebiger Zusammensetzung, bevorzugt mit einem Gehalt an 20 bis 100 Gewichtsprozent Siliziumdioxid; sowie unlösliche oder schwerlösliche ionische und mineralische Verbindungen, z.B. Calciumcarbonate, Bariumsulfate, Eisen(II)sulfide, wie Pyrite, Calciumsilikate, Aluminiumsilikate, wie

Aluminiumschichtsilikate, z.B. Tone, wie Bentonite, Montmorillonite, auch solche die organisch modifiziert sind; und Hektorite, auch solche die organisch modifiziert sind; sowie mikronisierte Mineralien und Gesteinsmehle; sowie
5 schwerlösliche nicht-ionische Verbindungen, wie Bornitride, Siliziumnitride oder Siliziumcarbide.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind als partikuläre Verdickungsmittel Metalloxide mit spezifischen Oberflächen nach
10 BET von größer als $10 \text{ m}^2/\text{g}$, wie durch Fällungsprozesse hergestellte Metalloxide, wie in Hochtemperaturprozessen hergestellte Metalloxide, wie in Flammenprozessen hergestellte pyrogene Metalloxide, wie in Plasmaverfahren hergestellte Metalloxide, wie in Heißwandreaktoren hergestellte Metalloxide
15 und durch Laserverfahren hergestellte Metalloxide.

Bevorzugt sind als partikuläre Verdickungsmittel Siliziumdioxidpartikel, Kieselsäurepartikel, Aluminiumoxidpartikel, Titandioxidpartikel,
20 Zirkondioxidpartikel, Metallcarbonate, und Kunststoffpartikel.

Beispiele für Metallcarbonate sind vorzugsweise gefällte Bariumcarbonate oder gefällte Calciumcarbonate, zum Beispiel solche, die mit Karbonsäuren und Karbonsäuresalzen, wie zum
25 Beispiel Natrium oder Kalium-Stearaten, modifiziert sind.

Besonders bevorzugt sind als partikuläre Verdickungsmittel Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen nach BET von größer als $10 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt synthetische Kieselsäuren, wie
30 nasschemisch hergestellte Kieselsäuren, wie zum Beispiel Kieselsole und Kieselgele und gefällte Kieselsäuren, wie in Flammenprozessen hergestellte pyrogene Kieselsäuren, wie in Plasmaverfahren hergestellte Siliziumdioxide, wie in Heißwandreaktoren hergestellte Siliziumdioxide, wie in
35 Laserverfahren hergestellte Siliziumdioxide, besonders

bevorzugt sind pyrogene Kieselsäure hergestellt bei bevorzugten Temperaturen von über 1000 °C.

Partikuläre Verdickungsmittel in der Suspension können auch aus beliebigen Mischungen der oben angegebenen partikulären

5 Verdickungsmittel ausgewählt werden.

Erfindungsgemäß weisen partikuläre Verdickungsmittel einen mittleren Durchmesser von kleiner 100 µm auf. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten partikulären Verdickungsmittel
10 einen mittleren Durchmesser größer 1 nm, vorzugsweise von 1 nm bis 100 µm, besonders bevorzugt von 10 nm bis 10 µm, insbesondere von 10 nm bis 1000 nm auf.

Die partikulären Verdickungsmittel haben vorzugsweise eine
15 mittlere Primärteilchen-Partikelgröße d_{PP} von 0,5 bis 1000 nm, bevorzugt 5 bis 100 nm, besonders bevorzugt 5 bis 50 nm.

Geeignete Messverfahren hierzu sind zum Beispiel die Bestimmung der BET-Oberflächen und der Material-Dichte: $d_{PP} = 6 / (\text{BET} * \text{Material-Dichte})$ oder zum Beispiel die Transmissions-

20 Elektronenmikroskopie oder Hochauflösende

Rasterelektronenmikroskopie, z.B. im Feldemissionsmodus, oder zum Beispiel die Ultraschallspektroskopie im Mess-Bereich 1 bis 100 MHz. Weitere Beispiele für Meßmethoden der Primär-

25 Winkel-Neutronen-Streuung (SANS) und Kleinwinkel-Licht-Streuung (SALS), wobei die Primärpartikelgröße erhalten wird als Übergang von Oberflächenstreuung zu Partikel-Partikel-Streuung, dies kann als Übergang des Porod-Regimes zum Guinier-Regime ausgewertet werden.

30

Bevorzugt werden partikuläre Verdickungsmittel eingesetzt, die eine breite Primärpartikelverteilung aufweisen. Bevorzugt ist die gesamte Verteilungsbreite aller Primärpartikel über alle Aggregate größer 2, besonders bevorzugt größer 3, ganz

35 besonders bevorzugt größer 5, bezogen auf den mittleren

Primärpartikeldurchmesser aller Primärpartikel. Bevorzugt ist die innere Verteilungsbreite der Primärpartikel in einem Aggregat kleiner als 5, bevorzugt kleiner als 3, besonders bevorzugt kleiner als 2, ganz besonders bevorzugt kleiner als 1,5, wobei die innere Verteilungsbreite das Verhältnis zwischen größten und kleinsten Primärpartikeldurchmesser in einem Aggregat darstellt.

Die partikulären Verdickungsmittel haben vorzugsweise eine mittlere Sekundärstruktur- oder Aggregates-Partikelgröße d_{Aggr} von 50 bis 5000 nm, bevorzugt 100 bis 500 nm, gemessen als hydrodynamischer Durchmesser. Geeignete Messverfahren hierzu sind zum Beispiel die dynamische Lichtstreuung oder Photokorrelationsspektroskopie oder quasielastische Lichtstreuung. Zur Messung von Konzentrationen größer als 0,01 Gewichtsprozent an partikulärem Verdickungsmittel, kann diese Messung gegen Mehrfachstreuung korrigiert werden durch Messung in Rückstreuung, zum Beispiel bei 170° bis 175° , bzw. mittels Kreuzkorrelation. Weitere Beispiele für Meßmethoden der Aggregat-Partikelgröße sind Klein-Winkel-Röntgen-Streuung (SAXS), Klein-Winkel-Neutronen-Streuung (SANS) und Kleinwinkel-Licht-Streuung (SALS).

Bevorzugt werden partikuläre Verdickungsmittel eingesetzt, die eine breite Aggregatsgrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt ist die gesamte Verteilungsbreite aller Aggregate größer als 2, besonders bevorzugt größer als 3, ganz besonders bevorzugt größer als 5, bezogen auf den mittleren Aggregatsdurchmesser aller Aggregate. Bevorzugt ist der Quotient des 97,5% Durchgangssummenwertes zu dem 2,5% Durchgangssummenwert der gesamten Verteilungsbreite aller Aggregatsdurchmesser aller Aggregate größer als 2, besonders bevorzugt größer als 3, ganz besonders bevorzugt größer als 5, ganz besonders bevorzugt größer als 10.

Die Partikuläre Verdickungsmittel haben vorzugsweise eine mittlere Tertiär- oder Agglomerats-Partikelgröße d_{Aggl} von größer als 100 nm, gemessen als geometrischer Durchmesser. Geeignete Messverfahren hierzu sind zum Beispiel die Laser-
5 Lichtbeugung oder Siebverfahren.

Vorzugsweise weisen die partikulären Verdickungsmittel eine spezifische Oberfläche von 1 bis 1000 m^2/g , bevorzugt 10 bis 500 m^2/g , ganz besonders bevorzugt von 25 bis 350 m^2/g auf. Die
10 BET-Oberfläche wird nach bekannten Verfahren gemessen, bevorzugt gemäß Deutscher Industrie Norm DIN 66131 und DIN 66132.

In einer bevorzugten Ausführung ist die spezifische Oberfläche nach BET der partikulären Verdickungsmittel 10 - 150 m^2/g ,
15 besonders bevorzugt 30 - 80 m^2/g .

Vorzugsweise weisen die partikulären Verdickungsmittel eine fraktale Dimension der Oberfläche D_s von vorzugsweise kleiner
20 oder gleich 2,3 auf, bevorzugt von kleiner oder gleich 2,1, besonders bevorzugt von 1,95 bis 2,05, wobei die fraktale Dimension der Oberfläche D_s hierbei definiert ist als:
Partikel-Oberfläche ist proportional zum Partikel-Radius R hoch D_s .

25 Vorzugsweise weisen die partikulären Verdickungsmittel eine fraktale Dimension der Masse D_m von vorzugsweise kleiner oder gleich als 2,8, bevorzugt gleich oder kleiner 2,5, besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,2 auf. Die fraktale Dimension der Masse
30 D_m ist hierbei definiert als: Partikel-Masse ist proportional zum Partikel-Radius R hoch D_m .

Bevorzugt können hydrophile pyrogene Kieselsäuren eingesetzt werden, die frisch hergestellt sind und z.B. direkt aus der
35 Flamme kommen, solche die abgekühlt sind, solche die entsäuert

und gereinigt sind, solche die zwischengelagert oder bereits handelsüblich verpackt sind. Es können auch hydrophobierte oder silylierte Kieselsäuren, z.B. handelsübliche, eingesetzt werden.

5

Es können Gemische aus verschiedenen Kieselsäuren eingesetzt werden, so z.B. Mischungen aus Kieselsäuren unterschiedlicher BET-Oberfläche, oder Mischungen aus Kieselsäuren mit unterschiedlichem Hydrophobier- oder Silyliergrad.

10

In einer bevorzugten Ausführung sind die partikulären Verdickungsmittel hydrophobe partikuläre Verdickungsmittel.

In einer anderen bevorzugten Ausführung sind die partikulären Verdickungsmittel vorzugsweise Oberflächen-modifizierte Metalloxide, wobei die Oberflächen-modifizierten Metalloxide bevorzugt silylierte, mit Organosiliziumverbindungen modifizierte Metalloxide, ganz besonders bevorzugt Oberflächen-modifizierte, bevorzugt silylierte, mit Organosiliziumverbindungen modifizierte, pyrogene Kieselsäure, sind.

Bevorzugt sind partikuläre Verdickungsmittel, die organofunktionell oberflächenmodifiziert sind. Besonders bevorzugt sind partikuläre Verdickungsmittel, die mit Organosiliziumverbindungen die organofunktionell oberflächenmodifiziert sind

Bevorzugt werden partikuläre Verdickungsmittel eingesetzt, die hergestellt wurden nach EP-A_896 029, EP-A-1302444, EP-A-1304332, und EP-A-1473296.

Bei der Herstellung der hydrophoben partikulären Verdickungsmittel können zusätzlich während des Silylier- oder Hydrophobierprozesses Verfahren zur Verdichtung eingesetzt

werden, wie Verdichten durch Absaugen des Luft- oder Gasinhaltes durch geeignete Vakuummethoden, wie Verdichtung durch mechanische Verfahren eingesetzt werden, wie zum Beispiel Presswalzen, Kugelmühlen, Kollergänge, Schraubenverdichter und
5 Brikettierer.

Bei der Herstellung der hydrophoben partikulären Verdickungsmittel können zusätzlich während des Silylier- oder Hydrophobierprozesses Verfahren zur Desagglomeration
10 eingesetzt werden, wie Stiftmühlen oder Vorrichtungen zur Mahlsichtung.

Es können unverdichtete, mit Klopfdichten kleiner 60 g/l, aber auch verdichtete, mit Klopfdichten größer 60 g/l, Kieselsäuren
15 eingesetzt werden. Die Klopfdichte kann nach DIN EN ISO 787-11 bestimmt werden. Bevorzugt sind partikuläre Verdickungsmittel mit Klopfdichten nach DIN EN ISO 787-11 von Klopfdichten größer 60 g/l, besonders bevorzugt größer 120 g/l, ganz besonders bevorzugt größer 250 g/l, im Besonderen bevorzugt größer 500
20 g/l.

Bevorzugt sind partikuläre Verdickungsmittel die Haufwerke bilden von einer Porosität >0,5, besonders > 0,8, im Besonderen >0,9, insbesondere >0,95. Die Porosität ϵ eines Haufwerkes ist
25 definiert als

$$\epsilon = 1 - \text{Volumen}_{\text{Material}} / \text{Volumen}_{\text{Körper}}$$

mit $\text{Volumen}_{\text{Material}}$ = Volumen der partikulären Verdickungsmittel und mit $\text{Volumen}_{\text{Körper}}$ = gesamtes Volumen des Haufwerkes. Die Porosität ϵ kann durch Quecksilberporosimetrie oder mit inerten
30 Gasen wie Helium oder Argon bestimmt werden, durch Messen des Leervolumens $\text{Volumen}_{\text{leer}}$ des Haufwerkes, mit $\epsilon = \text{Volumen}_{\text{leer}} / \text{Volumen}_{\text{Körper}}$

In einer besonderen, bevorzugten Ausführung sind
35 partikuläre Verdickungsmittel Nanopartikel.

Erfindungsgemäß bilden die partikulären Verdickungsmittel und partikelgebundenes Polymer in der Flüssigkeit vorzugsweise eine kolloidale Suspension. Kolloidale Suspension von Partikuläre
5 Verdickungsmitteln heißt hierbei, dass die Transparenz der Suspension, gemessen als durchgehendes Licht, also nicht absorbiertes Licht, nicht kleiner ist als 50%, bevorzugt kleiner 25%, besonders bevorzugt kleiner als 10% als die der partikelfreien Flüssigkeit oder vernetzten Masse.

10

Erfindungsgemäß sind die partikulären Verdickungsmittel vorzugsweise kolloidal in der Suspension verteilt. Die kolloidale Verteilung der partikulären Verdickungsmittel in der Suspension wird durch eine hohe Transparenz der Suspension
15 angezeigt. Bevorzugt ist die Transparenz größer als 50%, bevorzugt größer als 75%, besonders bevorzugt größer als 90% bezogen auf die nicht erfindungsgemäße partikuläre Verdickungsmittel enthaltenden Suspension oder Flüssigkeit oder daraus hergestellte vernetzte Masse.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension oder Dispersion erfolgt wie im Folgenden beschrieben.

Erfindungsgemäß wird partikuläres Verdickungsmittel in das Monomer, Oligomer, Polymer oder Harz eingemischt und

25

eindispergiert und dadurch dispergiert und suspendiert, bevorzugt unter Einwirkung von Scherenergie, wie mechanische oder Ultraschall-Schereinwirkung, zum Beispiel werden zur

Vordispergierung und auch zur Hauptdispergierung Dissolver eingesetzt. Die Dispergierwirkung beim Dissolver wird durch die

30

Differenzgeschwindigkeit zwischen Scheibenoberfläche und Mahlgut erzielt. Bei normalen Lackmahlgütern mit Viskositäten zwischen 10 bis 50 Pa*s bei 25°C werden Feinzahnscheiben verwendet, bei hochviskosen Medien bis 100 Pa*s bei 25°C Grobzahnscheiben. Die Umfangsgeschwindigkeiten betragen

35

bevorzugt 10-25 m/s und die Dispergierzeiten liegen bevorzugt

im Bereich 15-40 min. Hersteller von Dissolvern sind zum Beispiel die W. Niemann GmbH&CoKg, die VMA-Getzmann GmbH oder auch die Fa. Netsch GmbH. Eine Alternative zur Vordispergierung und Hauptdispergierung zusammen mit staubfreiem Pulvereintrag bilden Maschinen die im Flüssigkeitsstrom ein Saugvakuum ausbilden und nach dem ROTOR-STATOR Prinzip dispergieren. Die Einstellungen der Schlitze im Stator können der Aufgabenstellung angepasst werden. Hersteller ist zum Beispiel die Firma Y-Strahl. Für die Dispergierung werden zum Beispiel eingesetzt: 3 Walzen, insbesondere für die Fertigung von pastösen, Druckfarben; Kugelmühlen, welche mit Stahl- und Keramikugeln (20 -30mm Durchmesser) in bestimmten Verhältnissen zum Mahlgut eingesetzt werden und Rührwerkskugelmühlen. Beschreibung einer Rührwerkskugelmühle: In einem Mahltopf, welcher mit Sand oder Mahlperlen gefüllt ist, dreht sich eine Rührwelle mit Mahlscheiben. Das Mahlgut wird z.B. von unten oder auch bei horizontalen Mühlen von der Stirnfläche durch den Mahltopf gepumpt. Als Mahlkörper werden in der Regel Sand, Hartglaskugeln und bevorzugt Keramik-Mahlperlen von 0,1 bis 3,0 mm verwendet. Die Mahlgutviskosität liegt bei diesen Aggregaten in der Regel bei einer Viskosität von 0,5 bis 4 Pa*s bei 25°C. Bevorzugt werden zum Beispiel Ultraschall basierende Dispergieraggregate, zum Beispiel Ultraschallspitzen, Sonolatoren, Ultraschallzellen mit einem oder mehreren Ultraschallgebern oder einer oder mehreren Sonotroden oder eine oder mehreren Ultraschallhörnern, die diskontinuierlich oder kontinuierlich in Durchfluss betrieben werden können, eingesetzt. Besonders bevorzugt Dispergieraggregate wie HIGH PRESSURE HOMOGENIZER und WET JET MILLS bieten die Möglichkeit durch einen erhöhten Energiedichteintrag von bis zu $>10^{10}$ J/m³ zu einer optimalen Dispergierleistung und besonders erfindungsgemäßen Suspension zu gelangen. Weitere bevorzugte Beispiele sind Dispergieraggregate die über starkes Schütteln, wie Red Devil oder Speedmixer Energie in das Dispergiergut eintragen, oder

Planetenmischer oder Planetendissolver, oder für zum Beispiel für Systeme mit hoher Viskosität, zum Beispiel über 10 Pa*s bei 25°C, Walzenstühle, Knetter, Innenmischer, Extruder, wie Einfachextruder, Doppelschneckenextruder, Erfindungsgemäß
5 bevorzugt möglich ist eine Kombination von einer oder mehrerer Methoden, und dadurch das partikuläre Verdickungsmittel dispergiert und suspendiert wird..

Erfindungsgemäß wird durch die wie oben beschriebene
10 Dispergierung, Oligomer, Polymer oder Harz, bevorzugt „in-situ“, chemisorptiv auf partikulärem Verdickungsmittel gebunden, d.h. eine chemische Reaktion zwischen Oligomer, Polymer oder Harz und partikulärem Verdickungsmittel erzielt oder Oligomer, Polymer oder Harz physisorptiv auf partikulärem
15 Verdickungsmittel gebunden.

Erfindungsgemäß ist die Suspension der partikulären Verdickungsmittel in der Flüssigkeit stabil. Stabil heißt hierbei, dass nach einer Zeit von größer als 100 h eine
20 Sedimentation der partikulären Verdickungsmittel von weniger als 10%, bevorzugt kleiner 5%, besonders bevorzugt kleiner 1%, der gesamten Masse an partikulären Verdickungsmittel, auftritt.

Stabil heißt hierbei nach einer anderen Meßmethode, dass keine
25 Vergelung, keine Standfestigkeit oder auch keine Verstrammung auftritt.

Keine Vergelung kann dadurch bestimmt werden, dass Fließfähigkeit vorhanden ist, auch in Ruhe und ohne äußere
30 Scherkraft.

Keine Standfestigkeit, das heißt Fließfähigkeit, heißt, dass auch bei niederer Schubspannung der viskose Anteil, der Verlustmodul G'' der viskoelastischen Suspension, größer ist
35 als der elastische Anteil, der Speichermodul G' der

viskoelastischen Suspension wird bevorzugt bei einer Schubspannung kleiner als 1 Pa oder bei einer Deformation kleiner als 1 Prozent gemessen.

- 5 Keine Verstrammung heißt, dass die relative Viskosität $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$, kleiner als 100, bevorzugt kleiner 50, besonders bevorzugt kleiner 10, ganz besonders bevorzugt 5, im Besonderen bevorzugt kleiner 3, herausragend bevorzugt kleiner 2 ist und sich die relative Viskosität $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$ bei einer Lagerung von
- 10 mindestens einer Wochen, bevorzugt von mindestens 4 Wochen, besonders bevorzugt von mindestens 3 Monaten, ganz besonders bevorzugt von mindestens 6 Monaten, im Besonderen bevorzugt von mindestens 12 Monaten, bei einer Temperatur von 40°C um weniger als den Faktor 10, bevorzugt um weniger als den Faktor 10,
- 15 bevorzugt um weniger als den Faktor 5, besonders bevorzugt um weniger als den Faktor 2,5, ganz besonders bevorzugt um weniger als den Faktor 1,5 ändert.

- Erfindungsgemäß ist die flüssige Phase ein fließfähiges
- 20 Material mit einer Viskosität von 0,1 bis 100.000 Pas bei Temperaturen von -120°C bis 500°C und einem Schergefälle von 0,001 s⁻¹ bis 1000000 s⁻¹.

- Erfindungsgemäß kann die flüssige Phase vorzugsweise
- 25 Lösemittel, wie inerte und reaktive, unpolare und polare, protische und nichtprotische Lösemittel, enthalten. Lösemittel können in reiner Form eine Viskosität von kleiner als 100 mPas bei 25°C, bevorzugt kleiner 10 mPas, besonders bevorzugt kleiner 2 mPas aufweisen.

- 30 Beispiele für reaktive Lösemittel sind vorzugsweise Reaktivverdünner, wie Monostyrol; wie Monoacrylate, wie Alkylacrylate, zum Beispiel Methylacrylat, wie Alkylalkylacrylate, wie zum Beispiel Methylmethacrylat, oder

Hexylmethacrylat, oder Oligoalkylalkylacrylate, oder Glycidylether, wie zum Beispiel Allylglycidylether.

- Beispiele für inerte und unpolare Lösemittel sind vorzugsweise
- 5 aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie zyklische, lineare und verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Hexane, wie n-Hexan, oder zyκλο-Hexan, oder Dekane, wie n-Dekan, und zyklische, lineare und verzweigte ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Hexen, und sind aromatische
- 10 Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, und Gemische von Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, wie Leichtbenzin, wie höher siedende Kohlenwasserstoffe.

Ein Beispiel für protische Lösemittel ist Wasser.

- 15 Weitere Beispiele für protische Lösemittel sind vorzugsweise Alkohole wie Alkylalkohole, wie Methanol, wie Ethanol, wie Propanole wie n-Propanol und iso-Propanol, wie Butanole.

- 20 Beispiel für polare und nichtprotische Lösemittel sind vorzugsweise Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, und Amide, wie Dimethylformamid.

- 25 Erfindungsgemäß kann die flüssige Phase vorzugsweise Polymere, Oligomere, und Harze enthalten, einzeln oder als beliebige Gemische. Erfindungsgemäß kann die flüssige Phase mehrere Polymere, mehrere Oligomere, und mehrere Harze enthalten, einzeln oder als beliebige Gemische.

- 30 Polymer ist eine Verbindung gebildet aus größer als 3 Subeinheiten eines Monomers.

- Polymere, Oligomere, und Harze haben bevorzugt ein
- 35 Molekulargewicht von 100 bis 10000000 Mol/g, besonders

bevorzugt 500 - 50000 Mol/g, ganz besonders bevorzugt 500 -5000 Mol/g.

5 Polymere, Oligomere, und Harze können vorzugsweise linear, zyklisch, oder verzweigt sein, oder Gemische aus Polymeren sein.

Beispiele für Polymere sind vorzugsweise Organosiliziumverbindungen, wie Organo(poly)silane, 10 Organo(poly)siloxane, wie Dialkylpolysiloxane zum Beispiel Polydimethylsiloxane, und deren Copolymere, wie Polydimethylsiloxan-Polyurethan-Copolymere, erhältlich als Reaktionsprodukte aus α,ω -Amino-endständigen Polydimethylsiloxanen und Alkylisocyanaten (erhältlich bei der 15 Firma Wacker-Chemie GmbH unter dem Namen Geniomer[®]), wie Organo(poly)silazane und Organo(poly)silcarbane; Polyolefine, wie Polyethylene und Polypropylene, zum Beispiel substituierte Polyolefine, wie silylterminierte Polyisobutylene; Polyurethane, Polyole, wie Hydroxy-haltige Polyester, Hydroxy- 20 haltige Polyether, Methylmethoxysilylpropyl-terminierte Polypropylenglycole (z.B. erhältlich als „MS-Polymere“ von der Fa. Kaneka Corp. Japan), Hydroxy-haltige Polyacrylate; Polyisocyanate, wie aliphatische und aromatische Polyisocyanate, Isocyanat-terminierte Polyurethan-Präpolymere, 25 hergestellt durch Umsetzung von Polyolen mit Polyisocyanaten im Überschuss, sowie deren silylterminierte Derivate (z.B. erhältlich unter der Bezeichnung DESMOSEAL[®] von der Bayer AG, Deutschland); (Poly)Epoxyverbindungen, wie Bisphenol A und Bisphenol F basierende Epoxide, monomere, oligomere und 30 polymere Glycidoxy-Funktionen enthaltende Verbindungen, wie Diglycidylether basierend auf Bisphenol A und Bisphenol F, Epoxy-Novolac-Grundstoffe und Harze, Epoxyalkyldharze, Epoxyacrylate, aliphatische Epoxide wie lineare Alkylenbisglycidylether und cycloaliphatische Glycidylether,

wie 3,4-Epoxy-cyclohexyl-3,4-Epoxy-Cyclohexane-Carboxylate und aromatische Epoxide, wie Triglycidylether von p-Aminophenol und Triglycidylether von Methyldianilin; (Poly)Amine, wie cyclische und lineare Amine, wie Hexamethyldiamin, 5 aromatische Amine, wie 4,4'-Methylen-bis(2,6-diethylanilin), Bis-(2-aminoalkyl)-Polyalkylenoxid, wie Bis-(2-aminopropyl)-Polypropylenglycol und Jeffamine (Amino-funktionelle Polypropylenoxide), (Poly)Amidoamine, (Poly)Mercaptane, (Poly)Carbonsäuren, (Poly)Carbonsäureanhydride; Acrylate und 10 deren Ester, wie Glycidylacrylate, Alkylacrylate und deren Ester, Methacrylate und deren Ester, Polysulphide bildende Polymere und Polysulfide, wie Thioplaste (z.B. erhältlich unter der Marke Thiokol der Fa. Toray Thiokol Co. Ltd.).

15 Weitere Beispiele für Polymere sind vorzugsweise filmbildende Polymere. Bevorzugt Beispiele für filmbildende Polymere sind physikalische trocknende Lackbindemittel, wie z.B. Polyvinylchlorid und dessen Mischpolymerisate, Polyacrylate und deren Mischpolymerisate, Polyvinylacetate und Polyvinylbutyrale 20 und deren Mischpolymerisate, Bitumen, Kohlenwasserstoffharze; Chlorkautschuke, Zyklokautschuk, Polyurethane, Epoxidharze, Epoxidharze-Polyester.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind reaktive Polymere, reaktive 25 Oligomere, und reaktive Harze.

Bevorzugte Beispiele sind reaktive Polymere, Prepolymere, reaktive Vorstufen, Polymere, die als Bindemittel, zum Beispiel für Farben und Lacke, Kleb- und Dichtstoffe, oder für 30 Elastomere und plastische Kunststoffe eingesetzt werden können und die mit sich selbst oder den partikulären Verdickungsmitteln in Wechselwirkung treten, reagieren oder vernetzen können.

Bevorzugt sind als reaktive Polymere Harz- und Härtersysteme, wie sie zur Herstellung von Harzen und Elastomeren eingesetzt werden, wie für Epoxidharze und -elastomere, wie für Polyurethanharze und -elastomere, wie für Silikonharze und -elastomere, wie für Acrylate, wie für Polyolefine, wie für Polycarbonate, wie für Polysulfone, wie für Polysulfide, und wie für Polyamide.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind reaktive Polymere, Oligomere, und Harze zur Herstellung von Vernetzungssystemen aus dem Bereich der Beschichtungsstoffe und Klebstoffe und Dichtstoffe.

Beispiele für Polymere und reaktive Polymere sind vorzugsweise organische Polymer, wie Polymerisate, wie Poly(meth)acrylate, wie Polyvinylester, wie Polyvinylalkohole, wie Polyvinylacetale, wie Polyvinylchlorid, wie polyfluorierte Polyethylene, mit monomeren Ausgangskomponenten wie Methylmethacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Styrol.

Beispiele für Polymere und reaktive Polymere sind vorzugsweise organische Polymer, wie Polykondensationsharze, wie Öl-freie gesättigte Polyester und Öl-modifizierte Polyesterharze, wie fette Öle, kurz-, mittel- und langölige Alkydharze, Ölverkochungen, und deren Kombinationen, sowie modifizierte Alkydharze, wie styrolmodifizierte Alkydharze, Acrylsäureestermodifizierte Alkydharze, Silikonmodifizierte Alkydharze, Urethanmodifizierte Alkydharze, Epoxidharzmodifizierte Alkydharze, wie oxidativ trocknende Lackbindemittel, wie kurz-, Mittel- und langölige Alkydharze, Ölverkochungen, und deren Kombinationen, und Polyester.

Beispiele für Polymere und reaktive Polymere sind vorzugsweise organische Polymere wie chemisch oder reaktiv trocknende

Lackbindemittel, wie Polyurethane, wie 1-Komponenten und 2-Komponenten-Polyurethane, wie Epoxidharzsystem, wie 2-Komponenten-Epoxidharz-Systeme, wie Epoxide, die mit Aminen, und solche die mit Isocyanaten vernetzt werden.

5

Beispiele für Polymere und reaktive Polymere sind vorzugsweise Silicium-haltige Polymere, wie Polysiloxane, wie Polyorganosiloxane, wie lineare oder cyclische Dialkylsiloxane mit einer mittleren Anzahl an Dialkylsiloxyeinheiten von größer

10

als 3. Die Dialkylsiloxane sind bevorzugt Dimethylsiloxane. Bevorzugt sind lineare Polydimethylsiloxane mit folgenden Endgruppen: Trimethylsiloxy-, Dimethylhydroxysiloxy-,

Dimethylchlorsiloxy-, Methylchlorsiloxy-, Dimethylmethoxysiloxy-, Methylmethoxysiloxy-,

15

Dimethylethoxysiloxy-, Methyl-diethoxysiloxy-,

Dimethylacetoxysiloxy-, Methyl-diacetoxysiloxy- und

Dimethylhydroxysiloxygruppen, insbesondere mit Trimethylsiloxy- oder Dimethylhydroxysiloxyendgruppen.

20

Bevorzugt haben die genannten Polydimethylsiloxane eine Viskosität bei 25°C von 20 bis 10000000 mPas, besonders bevorzugt von 100000 mPas bis 10000000 mPas, ganz besonders bevorzugt von 1000000 bis 10000000 mPas.

25

Weitere Beispiele für Organosiloxane sind vorzugsweise Silikonharze, im besonderen solche, die als Alkylgruppe R Methylgruppen (CH₃) enthalten, wobei es sich besonders bevorzugt um solche handelt, die R₃SiO_{1/2} und SiO_{4/2}-Einheiten enthalten oder solche, die RSiO_{3/2} und gegebenenfalls R₂SiO_{2/2}-

30

Einheiten enthalten, wobei R Wasserstoff oder gesättigter oder ungesättigter gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoff-Atomen ist.

Bei den Organosiloxanen kann es sich jeweils um eine einzelne

35

Art wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten

derartiger Stoffe handeln.

Beispiele für Polymere sind vorzugsweise Silikonöle, wie organofunktionelle Silikonöle, besonders bevorzugt Aminoalkyl-
5 funktionelle Polysiloxane, Polymethylsiloxane und Polydimethylsiloxane. Beispiele für Polymere sind Silikonharze, besonders bevorzugt organofunktionelle Silikonharze, besonders bevorzugt Aminoalkyl-funktionelle Silikonharze.

- 10 Bevorzugte Beispiele sind Silikoncopolymeren, und Hybridsysteme, die Organopolysiloxane und Siliziumatomfreie Polymere enthalten. Erfindungsgemäße bevorzugte Beispiele sind thermoplastische Silikonelastomere, die durch α,ω -
Endterminierung mit 3-Aminoalkyldialkylsiloxyresten, wie 3-
15 Aminopropyldimethylsiloxyresten und einem Grad der Endterminierung größer als 90%, bevorzugt größer als 95%, besonders bevorzugt größer als 99% bezogen auf die initialen OH-Endgruppen eines lineare alpha-omega endständigen OH-
Polydimethylsiloxans, und anschließende Umsetzung der
20 endständigen α,ω -endständiger Aminoalkylsiloxane mit Alkyldiisocyanaten, hergestellt wurden. Bevorzugt haben die thermoplastischen Silikonelastomere einen Siloxananteil von größer als 80 Gewichtsprozent bevorzugt größer als 90
Gewichtsprozent und sind bevorzugt bei 25°C fest und haben eine
25 Viskosität von 10000 bis 100000 Pas bei einer Temperatur von 110°C.

- Weitere Beispiele für Polydimethylsiloxane sind vorzugsweise Polymere zur Herstellung von Silikonkautschuken, wie Polymere
30 zur Herstellung von 1-Komponenten oder 2-Komponenten Silikonelastomeren, die unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil, aber unter Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit vulkanisieren und aushärten, oder von 1-Komponenten oder 2-Komponenten Silikonelastomeren, die peroxidisch, zum Beispiel
35 bei erhöhter Temperatur, wie 80 bis 200 °C, zum Beispiel durch

Verknüpfung von gesättigten und / oder ungesättigten Alkylgruppen, vernetzbar sind, oder durch Additionsreaktion von olefinischen C=C Doppelbindungen und Siliziumwasserstoff Gruppen Si-H, bevorzugt unter Einwirkung eines Katalysators, wie Platin-, Paladium oder Ruthenium, bei Raumtemperatur oder Temperaturen von 10 bis 150°C vernetzbar sind.

Beispiele für kondensationsfähige Gruppen aufweisendes Siloxan ist Organopolysiloxan, das vorzugsweise Einheiten der Formeln $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ und $\text{RSiO}_{3/2}$ enthält, wobei R Wasserstoff oder gesättigter oder ungesättigter gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoff-Atomen ist.

Beispiel für Silikonharze sind vorzugsweise solche, die aus $\text{RSiO}_{3/2}$, $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ und $\text{SiO}_{4/2}$ Einheiten bestehen, wobei R Wasserstoff oder gesättigter oder ungesättigter gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoff-Atomen ist, in beliebiger Mischung, bevorzugt mit Molmassen von 100 bis 20000 Gramm pro Mol, und einer Viskosität von 50 bis 50000 mPas bei einer Temperatur von 25°C oder falls es sich bei den Silikonharzen um feste Stoffe handelt, bei einer Viskosität der 0,1 bis 50 Gew.-%igen Lösung der Silikonharze in einem interten Lösemittel wie Toluol, Tetrahydrofuran, Methylethylketon oder iso-Propanol von 50 bis 50000 mPas bei einer Temperatur von 25°C. Bevorzugte Beispiele sind Methylsilikonharze und Phenylsilikonharze und Methylphenylsilikonharze. Bevorzugt sind Silikonharze mit primären, sekundären und tertiären Aminoalkylfunktionen und mit einer Aminzahl von 0,5 bis 10 und einem Molekulargewicht von 250-20000 Mol/g.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele für reaktive Polymere sind vorzugsweise Silan-terminierte, Silan-funktionelle und organosilanmodifizierte Polymere, wie

Polymere, die mono-, di- und tri-Alkoxysilan-Reste, endständig, oder in der Kette gebunden, enthalten. Beispiele hierfür sind über die Reaktion von Aminoalkyl-alkoxysilan und Mono-, Di- und/oder Polyisocyanaten hergestellte silanterminierte

5 Polymere, oder durch Copolymerisation von Methacryloxyalkylsilanen und Acrylate hergestellte oder Alkylacrylaten, auch unter Mischcopolymerisation mit anderen Olefinen, wie Styrole, wie Monostyrol, hergestellte Alkoxysilan-funktionelle Polyole, oder durch Reaktion von Alkoxysilanen mit

10 Polyolen hergestellte, wie Polyacrylat-Polyole, Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole, wie sie zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Die Silanterminierung von Polyacrylat-Polyolen kann durch Copolymerisation mit Methacryloxy-funktionellen Alkoxysilanen, wie 3-

15 Methacryloxypropyltrimethoxysilan oder bevorzugt mit 1-Methacryloxymethyltrimethoxysilan erfolgen.

Die Silanterminierung von Polyisocyanaten kann durch Reaktion mit Amino-funktionellen Alkoxysilanen, wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan oder bevorzugt mit 1-

20 Piperazinomethyltrimethoxysilan erfolgen.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele für reaktive Polymere sind vorzugsweise Epoxy-funktionelle oder Glycidoxy-funktionelle Monomere, Oligomere oder Polymere, wie

25 Epoxidharze, wie Diglycidylether von Bisphenol A, cycloaliphatische Epoxide, wie sie zum Beispiel zur Herstellung Epoxid-Klebstoffen, -Kompositen, glasfaserverstärkten Epoxid-Kunststoffen und von Epoxid-Oberflächenbeschichtungen eingesetzt werden.

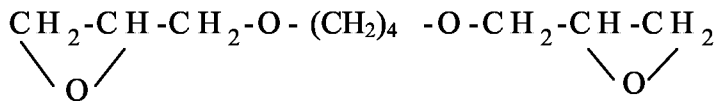
30 Beispiele für Epoxide sind vorzugsweise Epoxidharze, wie flüssige, halbfeste, feste Epoxidharze, Epoxidharze bestehend zum Beispiel aus Bindemitteln, Bisphenol A und/oder Bisphenol F sowie Phenolnovolakglycidylether, Kresol-Novolak-

35 Glycidylether, Cycloaliphatische Glycidylverbindungen und

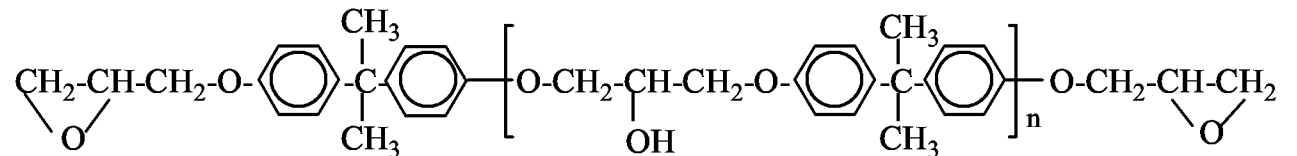
epoxidierte Cycloolefine und Härtern auf Basis aliphatischer Amine, wie polyfunktioneller Amine auf Basis, Polyetherpolyamine, Alkylendiamine, wie Propylendiamine, oder cycloaliphatische Amine, Polyaminoamide, Mannichbasen, Epoxidaddukte, Mercaptanen, Säureanhydride.

Weitere Beispiele für Epoxyverbindungen sind vorzugsweise Cycloaliphatische Epoxide, und Alkylenbisglycidylether, wie

10

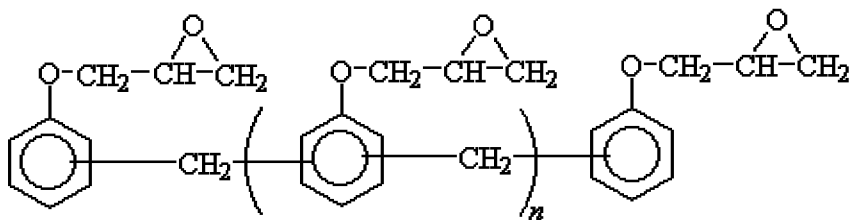


Bisphenol A basierende DiGlycidylether, wie

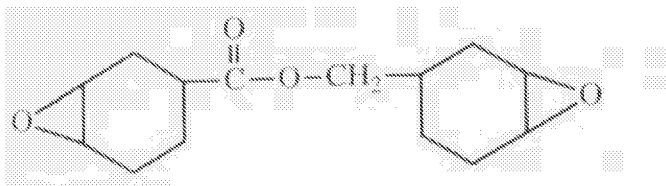


15 mit n bevorzugt von 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 5

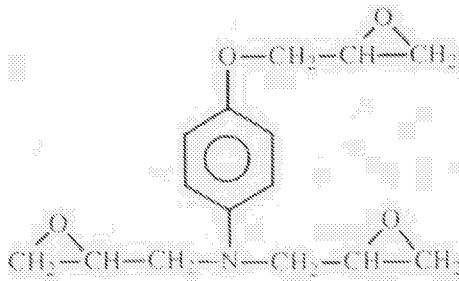
Beispiele für Epoxy-Novolac-Harze, wie solche der Formel



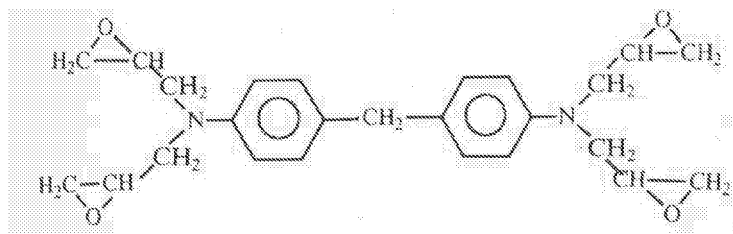
20 bifunktionelle Epoxyverbindungen, wie zum Beispiel cycloaliphatische Epoxyverbindungen,



trifunktionelle Epoxyverbindungen, wie



tetrafunktionelle Epoxyverbindungen, wie



5

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Beispiele für reaktive Polymere sind vorzugsweise Amino-funktionelle Polymere, Oligomere oder Monomere, wie Polyalkylenoxide, die Amino-funktionell sind, wie Jeffamine, wie sie zum Beispiel zur Herstellung von elastischen und halbelastischen Epoxid-Klebstoffen, -Kompositen, glasfaserverstärkten Epoxid-Kunststoffen und von Epoxid-Oberflächenbeschichtungen als Härter eingesetzt werden.

15

Ein anderes bevorzugtes Beispiel für reaktive Polymere sind vorzugsweise Amino-Gruppen haltige Monomere, Oligomere, Polymere und Harze, wie zum Beispiel Härter für Epoxidsysteme oder Härter für Polyurethansysteme, oder Härter für feuchtigkeitsvernetzende 1-Komponenten Silikonkleb- und dichtstoffe, oder Verlaufs- und Fließhilfsmittel, beispielsweise als Additive, in Beschichtungssystemen, eingesetzt werden, oder deren Mischungen.

20

- Ein anderes bevorzugtes Beispiel für Polymere sind vorzugsweise ungesättigte Polyesterharze, die aus di-, tri- und mono- oder mehrfachfunktionellen Carbonsäuren und deren Anhydriden, wie Phthalsäuranhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure,
- 5 Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydroxoterephthalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Dimerisierte Fettsäuren, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure,
- 10 Dimethylolpropionsäure gebildet werden und mono- oder mehrfachfunktionellen Alkoholen, wie Polyole, wie Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,5-Pentandiol, Diethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylpentandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol,
- 15 Tricyclodecandimethanol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, hydriertem Bisphenol A, Bisphenol A bis-Hydroxyethylether gebildet werden, und deren Modifikationen mit Monomeren des Typs Acrylmonomere, Alkoxysiloxane und Alkoxy polysiloxane.
- 20 Beispiele sind Amino-Formaldehydharze, wie Harnstoff Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze und Benzoguanaminharze bestehen, hergestellt aus Aminoverbindungen wie aromatischen Aminen, Carbonsäureamiden, Cyanamiden, Guanaminen, Guandiaminen, Harnstoffen, Sulfonaminen,
- 25 Sulfurylamiden, Thioharnstoffe, Triazine (Melaminharze), Urethane und Carbonylverbindungen wie, Acetaldehyd, Aceton, Butyraldehyd, Formaldehyd, Glyoxal, Propionaldehyd, Trichloracetaldehyd.
- Weitere Beispiele sind Phenol-Formaldehydharze.
- 30
- Ein anderes erfindungsgemäß bevorzugtes Beispiel für Polymere und reaktive Polymere sind vorzugsweise Polyadditionsharze wie Polyurethane, wie zum Beispiel 2-Komponenten Polyurethane, 1-Komponenten Polyurethane, 1-Komponenten Feuchtigkeits-härtende
- 35 Polyurethane, erhalten aus Prepolymeren wie Polyisocyanaten,

hergestellt aus Basisprodukten wie aromatische Diisocyanate, wie Toluoldiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat, Xyloldiisocyanat, aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethyldiisocyanat oder Hexyldiisocyanat, 5 cycloaliphatische Diisocyanate, und die Isomerengemische der jeweiligen aufgeführten Diisocyanate, blockierte oder geschützte Polyisocyanaten, basierend auf typischen Blockierungsmittel wie Malonsäureester und Acetessigester, sekundären Amininen, Butanonoximen, Phenolen, Caprolactamen, 10 Alkoholen.

In einer erfindungsgemäßen Ausführung enthält die Suspension vorzugsweise mindestens ein Polymer, das an ein oder mehrere partikulärer Verdickungsmittel physisorptiv gebunden ist.

15

Auf der Oberfläche der partikulären Verdickungsmittel können die Polymere physisorptiv über vorzugsweise Van-der-Waals Kräfte, wie London'sche fluktuierende Dipole oder Dispersionsenergie, Debye'sche Dipole, Keesoms induzierte 20 Dipole, Wasserstoffbindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere zwischen -OH, -NH, -SH, -CO, -F, -Cl Gruppen einerseits und -OH, -NH, -SH-Gruppen andererseits, sowie koordinative, ionische und ionogene, Lewis Säure-Base Bindungen, Brönsted Säure-Base Bindungen und Wechselwirkungen 25 zwischen elektrophilen und nukleophilen Gruppen gebunden.

Besonders bevorzugt enthalten an partikuläres Verdickungsmittel gebundene Polymere vorzugsweise Carboxylgruppen, die end- und/oder seitenständig gebunden in dem Polymeren vorliegen 30 können, bevorzugte Beispiele sind Polyester, die bevorzugt solche Carboxylgruppen enthalten, die konjugiert in Nachbarschaft zu ungesättigten olefinischen Gruppen stehen, weitere bevorzugte Beispiele sind Polymere, die Sauerstoffetheratome enthalten, die Nukleophilie oder schwache 35 Basizität zeigen.

In einer bevorzugt erfindungsgemäßen Ausführung enthält die Suspension vorzugsweise an partikuläres Verdickungsmittel gebundene Polymere basische Sauerstoffatome. Beispiele für Polymere hierfür sind Polyalkylenoxide, Polyole, Polyester. Bevorzugte Beispiele sind Polyester, zum Beispiel solche, die mit Melamin vernetzt werden können. Weitere bevorzugte Beispiele für Polymere sind Polyole, wie Polyesterpolyole, Polyacrylatpolyole, Polyalkylenoxidpolyole, wie sie zum Beispiel zur Herstellung von 1- und 2-Komponenten Polyurethanen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Beispiele für an partikuläres Verdickungsmittel physisorptiv gebundene Polymere sind Lackadditive und Verlaufsmittel zum Beispiel Polyalkylenoxid-modifizierte Polydialkylsiloxane, besonders bevorzugt Polydimethylsiloxane. Bevorzugte Beispiele sind α,ω -endständige, oder kettenständige, oder lineare oder verzweigte, oder Copolymere, oder Blockpolymere oder Block-Copolymere, über Propylengruppen gebundene, Polyethylenoxid- und Polypropylenoxid-modifizierte Polydimethylsiloxane, wobei ein C-Atom der Propylengruppe an Si-Atom des Siloxans und ein anderes C-Atom der Propylengruppe an ein O-Atom des Polyalkylenoxids gebunden ist. Bevorzugt weisen die Polyalkylenoxid-modifizierte Polydialkylsiloxane eine Viskosität bei 25°C von 100 bis 100000 mPas auf, besonders bevorzugt von 500 bis 5000 mPas, und werden in Mengen bezogen auf das partikuläre Verdickungsmittel von bevorzugt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2,5 Gewichtsprozent eingesetzt.

Die Suspension enthält vorzugsweise größer als 3 Gewichtsprozent, bevorzugt größer als 12 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt größer als 15 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt größer als 18 Gewichtsprozent an partikulärem Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure

mit einer spezifischen Oberfläche nach BET größer als 150 m²/g. Ist das partikuläre Verdickungsmittel eine pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET kleiner als 150 m²/g enthalten, dann enthält die Suspension größer als 20

5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt größer als 30 Gewichtsprozent, ganz besonders bevorzugt größer als 40 Gewichtsprozent an pyrogener Kieselsäure.

Die relative Viskosität η_{rel} ist dabei kleiner als 100, bevorzugt kleiner 50, besonders bevorzugt kleiner 10, ganz
10 besonders bevorzugt kleiner 5, im Besonderen bevorzugt kleiner 3 und herausragend bevorzugt kleiner 2.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführung enthält die Suspension vorzugsweise mindestens ein Polymer, das an ein oder
15 mehrere partikulärer Verdickungsmittel chemisorptiv gebunden ist.

Bevorzugt enthält die Suspension, mindestens ein Polymer, das an diese partikulärem Verdickungsmittel chemisorptiv gebunden
20 ist, wobei dieses partikuläre Verdickungsmittel durch teilweise oder vollständige Oberflächenmodifizierung mit Oberflächengruppen ausgestattet ist, die mit dem Polymer chemisch reagieren.

25 Bevorzugt enthält die Suspension, mindestens ein Polymer, das an diese partikulärem Verdickungsmittel chemisorptiv gebunden ist, wobei dieses partikuläre Verdickungsmittel durch teilweise oder vollständige Silylierung mit organofunktionellen Siloxygruppen ausgestattet ist, hergestellt zum Beispiel nach
30 EP-A-896 029, EP-A-1302444, EP-A-1304332, und EP-A-1473296, und die mit dem Polymer chemisch reagieren.

Auf der Oberfläche der partikulären Verdickungsmittel können die Polymere chemisorptiv über mindestens eine Bindung pro Polymermolekül gebunden sein, bevorzugt über mehrere Bindungen pro Polymermolekül gebunden sein.

5

In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführung enthält die Suspension verschiedene Polymere, die vorzugsweise an ein oder mehrere partikulärer Verdickungsmittel chemisorptiv und physisorptiv, oder auch als Mischung dieser Bindungstypen, gebunden ist (sind).

10

Polymer gebunden an partikuläres Verdickungsmittel kann durch Oberflächenmodifizierung von partikulärem Verdickungsmittel mit Polymer hergestellt werden.

15

Erfindungsgemäß kann das Polymer, das an das partikuläres Verdickungsmittel gebunden ist, bevorzugt durch „in-situ“ Oberflächenmodifizierung von einem partikulärem Verdickungsmittel mit einem Polymer hergestellt werden.

20

„In-situ“ Oberflächenmodifizierung von partikulärem Verdickungsmittel mit Polymer heißt hierbei, dass partikuläres Verdickungsmittel in Polymer, oder Polymergemisch oder in Polymerlösemittelgemisch dispergiert wird und dabei oder während der Dispergierung oder nach der Dispergierung das Polymer an partikuläres Verdickungsmittel gebunden wird, chemisch oder physikalisch. Die Unterscheidung chemisch oder physikalisch ergibt sich hierbei aus der Bindungsenergie einer einzelnen molekularen Bindungsstelle; unterhalb 70 kcal pro Mol liegt physikalische Bindung vor, oberhalb 70 kcal pro Mol liegt chemische Bindung vor.

25

30

Erfindungsgemäß wird das Polymer vorzugsweise in der Suspension an partikuläres Verdickungsmittel durch erfindungsgemäßes Dispergieren mit hoher Scherenergie gebunden, wie oben unter

35

Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension unter Einwirkung hoher Scherenergie beschrieben, von gegebenenfalls reaktiven partikulären Verdickungsmitteln das zum Beispiel reaktive organofunktionelle Siloxy- oder Alkylsiloxy-gruppen enthalten
5 kann, zum Beispiel hergestellt nach EP-A-896 029, EP-A-1302444, EP-A-1304332, und EP-A-1473296 in gegebenenfalls reaktiven Polymeren hergestellt, wie zum Beispiel oben unter reaktiven Polymeren beschrieben.

10 Erfindungsgemäß sind vorzugsweise an 100 Teile partikuläres Verdickungsmittel größer als 10 Teile Polymer, bevorzugt größer 20 Teile, besonders bevorzugt größer 50 Teile, ganz besonders bevorzugt größer 100 Teile Polymer gebunden.

15 Erfindungsgemäß enthält die Suspension bevorzugt mindestens ein Polymer, das an diese partikulären Verdickungsmittel chemisorptiv gebunden ist, wobei dieses partikuläre Verdickungsmittel vorzugsweise Epoxy-Gruppen, Amino-Gruppen, Mercapto-Gruppen, Acrylat-Gruppen, Isocyanat-Gruppen,
20 geschützte Isocyanatgruppe, Carbonsäureanhydrid-Gruppen oder Carbinol-Gruppen aufweist, die mit dem Polymer chemisch reagieren. Hierbei können die jeweiligen chemischen Gruppen alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können.

25

Eine weiteres bevorzugtes Beispiel für erfindungsgemäße Suspension ist vorzugsweise Epoxy-Gruppen funktionalisiertes partikuläres Verdickungsmittel, bevorzugt Kieselsäure, besonders bevorzugt pyrogene Kieselsäure, das in Amino-Gruppen-
30 haltigen Monomeren, Oligomeren, Polymeren und Harzen, wie zum Beispiel Härter für Epoxidsysteme, oder Härter für Polyurethansysteme, oder Harter für feuchtigkeitsvernetzende 1-Komponenten Silikonkleb- und dichtstoffe, oder Verlaufs- und Fließhilfsmittel in Beschichtungssystemen, beispielweise als
35 Additive, oder deren Mischungen, suspendiert wird, wie oben

beschrieben, und dabei erfindungsgemäß eine chemische Reaktion, bevorzugt „in-situ“, der primären ($-NH_2$), oder sekundären ($-NH$) Aminogruppe des Polymers mit den oberflächengebundenen Epoxygruppen des partikulären Verdickungsmittels erfolgt.

5

Bevorzugt enthält das partikuläre Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure 0,1 bis 50, besonders bevorzugt 1 - 20, im Besonderen bevorzugt 5 bis 15 Gewichtsprozent oberflächengebundene Epoxygruppen, bevorzugt Glycididylalkylsiloxygruppen oder Glycidoxylalkylsiloxygruppen.

10

Bevorzugt handelt sich bei dem partikulären Verdickungsmittel um Epoxygruppen oberflächenfunktionalisiertes Metalloxid oder Kieselsäure, bevorzugt pyrogene Kieselsäure, hergestellt zum Beispiel EP-A-896 029, EP-A-1302444, EP-A-1304332, und EP-A-1473296.

15

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Suspension partikuläres Verdickungsmittel, wie vorzugsweise Metalloxide, bevorzugt KIESELSÄURE, besonders bevorzugt pyrogene Kieselsäure, die vollständig oder teilweise mit Epoxy-Gruppen oberflächenfunktionalisiert sind, also nur 10-90%, bevorzugt 25-75% der Oberfläche und Oberflächensilanolgruppen mit Epoxy-Silan umgesetzt sind.

25

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Suspension zumindest 3 Gewichtsprozent, bevorzugt 3 bis 50, besonders bevorzugt 3 bis 25, im Besonderen bevorzugt 10 bis 20 Gewichtsprozent partikuläres Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure.

30

Das Dispergieren der partikulären Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure kann erfolgen in Gegenwart eines Lösemittels, im Verhältnis 0,1 bis 10 zum System Polymer und partikuläres Verdickungsmittel; das Dispergieren kann auch ohne Lösemittel erfolgen, für Dicht- und Klebstoffsysteme bevorzugt

ohne Lösemittel, für Beschichtungssysteme bevorzugt mit Lösemittel.

5 Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Suspension bezogen auf Aminogruppen-haltiges Polymer größer als 5, bevorzugt größer 10, besonders bevorzugt größer 15 und ganz besonders bevorzugt größer 18 Gewichtsprozent partikuläres Verdickungsmittel, bevorzugt Metalloxid, besonders bevorzugt KIESELSÄURE, ganz besonders bevorzugt pyrogene Kieselsäure, die Epoxygruppen-
10 oberflächenfunktionalisiert ist und eine spezifische Oberfläche nach BET größer als 150 m²/g aufweist.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Suspension bezogen auf Aminogruppen-haltiges Polymeren größer als 10, bevorzugt größer
15 15, besonders bevorzugt größer 25 und ganz besonders bevorzugt größer 35 Gewichtsprozent eines partikulären Verdickungsmittel, bevorzugt Metalloxid, besonders bevorzugt KIESELSÄURE, ganz besonders bevorzugt pyrogene Kieselsäure, die Epoxygruppen oberflächenfunktionalisiert ist und eine spezifische Oberfläche
20 nach BET kleiner als 150 m²/g aufweist.

Die relative Viskosität $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$ der erfindungsgemäßen Suspension ist dabei vorzugsweise kleiner als 100, bevorzugt kleiner als 50, besonders bevorzugt kleiner 10, ganz besonders
25 bevorzugt kleiner 5, im Besonderen bevorzugt kleiner 3 und herausragend bevorzugt kleiner 2.

Die aus der erfindungsgemäßen Suspension isolierbaren partikulären Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure,
30 weisen dabei vorzugsweise einen Kohlenstoffgehalt von größer 2, bevorzugt von 3 bis 50 und besonders bevorzugt von 5 bis 50 Gewichtsprozent auf.

Die aus der erfindungsgemäßen Suspension isolierbaren
35 partikulären Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure,

weisen dabei einen Gehalt an vorzugsweise mittels Tetrahydrofuran extrahierbaren Komponenten von größer als 5, bevorzugt 5 bis 100 und besonders bevorzugt von 10 bis 50 Gewichtsprozent auf.

5

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt enthält die Suspension mindestens ein Polymer, das Epoxy-Gruppen enthält und bevorzugt enthält das partikuläre Verdickungsmittel Amino-Gruppen, Mercapto-Gruppen, Carbonsäureanhydrid-Gruppen und Carbinol-

10 Gruppen, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die das Polymer chemisorptiv binden.

15

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt enthalten die Suspensionen partikuläres Verdickungsmittel, das vorzugsweise mit Aminogruppen, bevorzugt Aminoalkylgruppen, funktionalisiert ist und an dieses partikuläres Verdickungsmittel, teilweise oder vollständig, bevorzugt in „in-situ“ Prozessen, Epoxy-

20 funktionelle oder Glycidoxy-funktionelle Monomere, Oligomere oder Polymere, wie Epoxidharze, zur Reaktion gebracht werden. Dies kann zum Beispiel erfindungsgemäß dadurch geschehen, dass mit Aminogruppen funktionalisierte Kieselsäure, bevorzugt mit Aminogruppen funktionalisierte pyrogene Kieselsäure, in ein epoxyfunktionelles Monomer, Oligomer, Polymer oder Harz

25 eingemischt wird und wie oben unter Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension beschrieben dispergiert wird, bevorzugt unter Einwirkung von hoher Scherenergie, wie oben beschrieben, oder unter Kombination von einer oder mehrerer der oben beschriebenen Methoden, und dadurch dispergiert und

30 suspendiert wird, und dabei erfindungsgemäß, bevorzugt „in-situ“, eine chemische Reaktion der Epoxygruppen des wie oben beschriebenen Epoxy-Monomers, -Oligomers, -Polymers oder -Harzes mit den Aminogruppen der partikulären Verdickungsmittels, bevorzugt pyrogene Kieselsäure erfolgt,

also zum Beispiel eine der typischen Epoxy-Amin Vernetzungsreaktionen.

Bevorzugt enthalten die partikulären Verdickungsmittel,
5 bevorzugt pyrogene Kieselsäure, dabei 1 bis 50 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 1 - 20 Gewichtsprozent, im Besonderen bevorzugt 5 bis 15 Gewichtsprozent Oberflächen-gebundene Aminogruppen, wie Aminoalkylsiloxygruppen, wie primäre, -NH₂, und sekundäre, -NH, Aminogruppen. Besonders bevorzugt sind
10 hierbei partikuläre Verdickungsmittel, bevorzugt Metalloxide, besonders bevorzugt pyrogene KIESELSÄURE, die teilweise mit Aminogruppen oberflächenfunktionalisiert sind, also nur 10-90%, bevorzugt 25-75% der Oberflächen, bevorzugt Oberflächen-silanolgruppen, mit Aminosilan umgesetzt sind. Die
15 Suspension enthält größer 3 Gewichtsprozent, bevorzugt 3 bis 50, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gewichtsprozent, im Besonderen bevorzugt 10 bis 20 Gewichtsprozent partikuläre Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure. Das Dispergieren der partikulären Verdickungsmittel, bevorzugt
20 pyrogene Kieselsäure. Dies kann in Gegenwart eines Lösemittels, im Verhältnis 0,1 bis 10 zur Masse Polymere und partikuläre Verdickungsmittel erfolgen; das Dispergieren kann auch ohne Lösemittel erfolgen, für Dicht- und Klebstoffsysteme bevorzugt ohne Lösemittel, für Beschichtungssysteme bevorzugt mit
25 Lösemittel.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Suspension, die mindestens ein Polymer enthält, das Carbinol-, oder Isocyanatgruppen aufweist und das partikuläre Verdickungsmittel enthält, das
30 Silanol-Gruppen und Siloxan-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die das Polymer physisorptiv binden.

Erfindungsgemäß bevorzugt enthalten Suspensionen partikuläres Verdickungsmittel, das Silanol-Gruppen und Siloxan-Gruppen aufweist und an das Monomere, Oligomere oder Polymere, wie Polyole, wie Acrylatpolyole, wie Polyesterpolyole, wie Polyetherpolyole, physisorptiv gebunden werden können. Dies kann zum Beispiel erfindungsgemäß dadurch geschehen, dass Silanol-Gruppen und Siloxan-Gruppen aufweisendes partikuläres Verdickungsmittel wie pyrogene Kieselsäure in ein oder mehrere Polyole eingemischt und eindispersiert wird, bevorzugt unter Einwirkung von hoher Scherenergie, wie oben beschrieben, oder einer Kombination von einer oder mehrerer der oben beschriebenen Methoden, und dadurch dispersiert und suspendiert werden. Die Suspension enthält größer als 3 Gewichtsprozent, bevorzugt 3 bis 50, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gewichtsprozent, im Besonderen bevorzugt 10 bis 20 Gewichtsprozent partikuläre Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure.

Das Dispersieren der partikulären Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure, kann erfolgen in Gegenwart eines Lösemittels, im Verhältnis 0,1 bis 10 zur Masse Polymere und partikuläre Verdickungsmittel; das Dispersieren kann auch ohne Lösemittel erfolgen, für Dicht- und Klebstoffsysteme bevorzugt ohne Lösemittel, für Beschichtungssysteme bevorzugt mit Lösemittel.

Erfindungsgemäß bevorzugt enthält die Suspension mindestens ein Polymer das Isocyanatgruppen enthält und wobei das partikuläre Verdickungsmittel Silanol-, Siloxan-, Amino-, und Carbinol-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die mit dem Polymer chemisorptiv binden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt enthalten Suspensionen partikuläres Verdickungsmittel, das mit Aminogruppen, bevorzugt

Aminoalkylgruppen, funktionalisiert ist und an dieses partikuläres Verdickungsmittel, teilweise oder vollständig, bevorzugt in „in-situ“ Prozessen, Isocyanat-funktionelle oder geschütztes isocyanat-funktionelle Monomere, Oligomere oder
5 Polymere, wie isocyanatfunktionelle Polymere, die zur Herstellung von 1- und 2-Komponenten Polyurethanen eingesetzt werden, zur Reaktion gebracht werden. Dies kann zum Beispiel erfindungsgemäß dadurch geschehen, dass mit Aminogruppen funktionalisierte Kieselsäure, bevorzugt mit Aminoalkylgruppen
10 funktionalisierte pyrogene Kieselsäure, in ein isocyanatfunktionelles Monomer, Oligomer, Polymer oder Harz eingemischt und eindispersiert wird, bevorzugt unter Einwirkung von hoher Scherenergie, wie oben beschrieben, oder einer Kombination von einer oder mehrerer der oben beschriebenen
15 Methoden, und dadurch dispergiert und suspendiert wird, und dabei erfindungsgemäß, bevorzugt „in-situ“, eine chemische Reaktion der Isocyanatgruppen des wie oben beschriebenen Isocyanat-Monomers, -Oligomers, -Polymers oder -Harzes mit den Aminogruppen der partikulären Verdickungsmittels, bevorzugt
20 pyrogene Kieselsäure hergestellt nach EP-A-1304332 erfolgt, also zum Beispiel eine typische Isocyanat-Amin- oder Urethan-Vernetzungsreaktionen.

Bevorzugt enthalten die partikulären Verdickungsmittel,
25 bevorzugt pyrogene Kieselsäure, dabei 1 bis 50 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 1 - 20 Gewichtsprozent, im Besonderen bevorzugt 5 bis 15 Gewichtsprozent Oberflächen-gebundene Aminogruppen, wie Aminoalkylsiloxygruppen, wie primäre -NH₂, und sekundäre, -NH, Aminogruppen. Besonders bevorzugt sind
30 hierbei partikuläre Verdickungsmittel, bevorzugt Metalloxide, besonders bevorzugt pyrogene KIESELSÄURE, die teilweise mit Aminogruppen oberflächenfunktionalisiert sind, also nur 10-90%, bevorzugt 25-75% der Oberflächen, bevorzugt
Oberflächensilanolgruppen, mit Aminosilan umgesetzt sind.
35 Bevorzugt enthält die Suspension von 3 bis 50 Gewichtsprozent

besonders bevorzugt 3 bis 25 Gewichtsprozent, im Besonderen bevorzugt 10 bis 20 Gewichtsprozent partikuläre Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure. Das Dispergieren der partikulären Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure, kann erfolgen in Gegenwart eines Lösemittels, im Verhältnis 0,1 bis 10 zur Masse Polymere und partikuläre Verdickungsmittel; das Dispergieren kann auch ohne Lösemittel erfolgen, für Dicht- und Klebstoffsysteme bevorzugt ohne Lösemittel, für Beschichtungssysteme bevorzugt mit Lösemittel.

Erfindungsgemäß bevorzugt enthält die Suspension mindestens ein Polymer das vorzugsweise Aminogruppen enthält und partikuläres Verdickungsmittel, das Silanolgruppen, Carbinol-, und Carbonsäure-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die das Polymer physisorptiv binden.

Erfindungsgemäße bevorzugt ist eine Suspension die partikuläres Verdickungsmittel enthält, das vorzugsweise saure Gruppen trägt, wie saure Metall-, Halbmetall- und Nichtmetallhydroxidgruppen, wie -OH Gruppen, wie B-OH, P-OH, Al-OH, Si-OH, Ge-OH, Zr-OH Gruppen, besonders bevorzugt Silanolgruppen (Si-OH) der Kieselsäureoberfläche, besonders bevorzugt Silanolgruppen der pyrogenen Kieselsäureoberfläche, und auf der Oberfläche von partikulärem Verdickungsmittel gebundene Polymere mit basischen Gruppen enthält, wie Amine, wie primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Polymere, die Aminogruppen tragen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, wie Alkylen-Di-, tri- und Polyamine, wie Aminogruppen enthaltende Polyalkylenoxide, wie Jeffamine, oder aliphatische oder arylaliphatische Polyamine und Polyamidamine, Aminosiloxane, wie lineare und verzweigte Aminosiloxane, wie flüssige und feste Aminosiloxane, wie Aminosiloxanpolymere oder -harze, zum Beispiel Polydimethylsiloxane mit endständigen oder

in der Kette an einem Si-Atom gebundenen Alkylamino-Gruppen, wie 2-Amino-Ethyl-3-Amino-Propyl-Gruppen, 3-Amino-Propyl- oder 1-Amino-Methyl- Gruppen, mit einer Viskosität bei 25°C von 500-5000 mPas und einer Aminzahl von 0,5 bis 10.

5

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind primäre, sekundäre und tertiäre Aminoalkohole und ihre Ester mit Mono-, Di- und Poly-Karbonsäuren. Bevorzugte Beispiele für Aminoalkohole sind Cyclische Aminoalkohole, wie Piperidinalkohole, wie 4-

10

Piperidinalkohole. Bevorzugte Beispiele für Karbonsäuren sind Dikarbonsäure mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen. Ganz besonders bevorzugt sind Piperidinylsebacate, wie zum Beispiel Piperidinyl-

15

veresterten α,ω -Dicarbonsäuren, besonders bevorzugt Bis-1,2,2,6,6 Pentamethyl-4-Piperidinyl-Sebacat oder Methyl-1,2,2,6,6 Pentamethyl-4-Piperidinyl-Sebacat), und deren Mischungen, die als flüssige universelle Lichtstabilisatoren (HALS: hindered-amine light stabilizer)) Verwendung finden.

20

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Suspension die partikuläre Verdickungsmittel, besonders bevorzugt pyrogene Kieselsäure, bevorzugt solche mit SiOH-Gruppen enthält und an partikuläre Verdickungsmittel gebundenes basische Gruppen-haltiges Polymer

25

enthält, wie Aminopolysiloxan, wie Polydimethylsiloxane mit endständigen oder in der Kette an einem Si-Atom gebundenen Alkylamino-Gruppen, wie 2-Amino-Ethyl-3-Amino-Propyl-Gruppen, 3-Amino-Propyl- oder 1-Amino-Methyl- Gruppen, mit einer Viskosität bei 25°C von 500-5000 mPas und einer Aminzahl von 0,5 bis 10.

30

Erfindungsgemäß bevorzugt enthält die Suspension, mindestens ein Polymer das Karbonsäuregruppen enthält und partikuläres Verdickungsmittel das Amino-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen

miteinander vorhanden sein können, die das Polymer physisorptiv binden.

5 Erfindungsgemäß bevorzugt enthält die Suspension partikuläre Verdickungsmittel, die basische Gruppen enthalten, und an partikuläre Verdickungsmittel gebundene Polymere, die saure Gruppen enthalten.

10 Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Beispiel für basische Gruppen enthaltende partikuläre Verdickungsmittel sind hierbei vorzugsweise Metalloxide, bevorzugt Kieselsäuren, besonders bevorzugt pyrogene Kieselsäure, die teilweise mit Aminoalkylsiloxygruppen oberflächenfunktionalisiert sind, also solche bei denen 10 bis 90%, bevorzugt 25-75% der gesamten
15 Oberfläche silyliert sind, bevorzugt solche, bei denen 10 bis 90%, bevorzugt 25-75%, der Oberflächensilanolgruppen der unbehandelten Kieselsäure mit Aminoalkylsiloxygruppen substituiert sind.

20 Bevorzugte Beispiele sind partikuläre Verdickungsmittel, wie vorzugsweise Metalloxide, wie Kieselsäuren, bevorzugt pyrogene Kieselsäuren, die mit Aminoalkylgruppen funktionalisiert sind, hergestellt wie nach EP-A-896 029, EP-A-1302444, EP-A-1304332, und EP-A-1473296 beschrieben.

25 Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Beispiel für saure Gruppen haltiges Polymer sind vorzugsweise Polymere, die saure Carboxylgruppen (-COOH) endständig und seitenständig oder nur seitenständig oder nur endständig enthalten, wie Poly-Acrylate,
30 wie Polyalkylalkylacrylaten, wie Polyester, oder schwach saure Hydroxylgruppen (-OH), wie Carbinol (-C-OH) Gruppen in Alkoholen und Polyolen, wie Polyester, insbesondere solche mit messbaren Mengen an freien Karbonsäuregruppen (-COOH) Gruppen, wie zum Beispiel solche Polymere wie zur Herstellung von 1-
35 Komponenten und 2-Komponenten Polyurethanen für Oberflächen-

Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtstoffe, glasfaserverstärkte Kunststoffe eingesetzt werden, insbesondere solche mit einer Säurezahl nach DIN 53402 bzw. ISO 3682 größer als 1 ml/g, bevorzugt größer als 5 ml/g, besonders bevorzugt größer als 10 ml/g, ganz besonders bevorzugt größer als 20 ml/g, im Besonderen bevorzugt größer als 50 ml/g.

Erfindungsgemäß enthalten vorzugsweise Suspensionen größer 1 Gewichtsprozent Carboxylgruppen-haltiges Polymer mit einer Säurezahl größer als 1 ml/g und größer als 5 Gewichtsprozent, bevorzugt größer als 10 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt größer 15 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt größer 18 Gewichtsprozent eines mit Aminoalkylsiloxygruppen oberflächenfunktionalisierten partikulären Verdickungsmittels, wie vorzugsweise Metalloxides, bevorzugt Kieselsäure, besonders bevorzugt pyrogene Kieselsäure, zum Beispiel hergestellt nach EP-A-1304332, mit spezifischer Oberfläche von größer als 150 m²/g nach BET. Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Suspension 25 Gewichtsprozent und ganz besonders bevorzugt größer 35 Gewichtsprozent einer pyrogenen Kieselsäure mit spezifischer Oberfläche von kleiner 150 m²/g nach BET.

Bevorzugte sind Suspension, die mindestens ein Polymer enthalten, das Silanol-Gruppen und Siloxan-Gruppen enthält und das partikuläres Verdickungsmittel enthält das Silanol-Gruppen, Siloxan-Gruppen und Alkylsiloxygruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die das Polymer chemisoptiv binden.

Ein bevorzugtes Beispiel für eine erfindungsgemäße Suspension ist vorzugsweise Polysiloxan, bevorzugt Polyalkylsiloxan, besonders bevorzugt Polydimethylsiloxan, das partikuläres Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure, enthält, das mit Polysiloxan, bevorzugt Polyalkylsiloxan, besonders

bevorzugt Polydimethylsiloxan gepfropft ist. Bevorzugt geschieht dies durch Aufpolykondensieren oder Aufpolymerisieren von Polydimethylsiloxan auf pyrogener KIESELSÄURE, dies kann durch basische, zum Beispiel mit Aminen oder Ammoniak, Katalyse
5 geschehen. Dies kann zum Beispiel durch thermisch getriebene Reaktion geschehen, hierbei sind Temperaturen von größer 150°C, bevorzugt größer 200 °C, bei Reaktionszeiten von größer als 5 Stunde erforderlich oder bevorzugt bei Temperaturen von größer 250°C, besonders bevorzugt als größer 300 °C bei
10 Reaktionszeiten von kleiner 1 Stunde. Eine Mindestreaktionszeit von Reaktionszeit von kleiner als 15 Minuten sollte nicht unterschritten und eine Höchsttemperatur von größer 400 °C, bevorzugt nicht größer 350°C sollte nicht überschritten werden. Eine andere bevorzugte chemische Reaktion kann oxidativ bei
15 Temperaturen größer 100°C und Sauerstoff-Gehalt von größer 1 Volumenprozent erzielt werden; eine aus Verfahrensgründen günstige bevorzugte Variante ist die mechano-chemisch induzierte Reaktion bei Temperaturen größer -40°C und mittleren Schergefällen von größer 1000 s⁻¹ und lokalen Schergefällen von
20 größer 10000 s⁻¹. Dies kann durch Suspendieren und Dispergieren der KIESELSÄURE mit hochscherenden Aggregaten erfolgen, die global und lokal sehr hohe Scherenergien in die Suspension einbringen, wie Mischturbinen, wie schnelllaufende Knetern oder wie Walzen, wie 2-Walzen, bevorzugt mit Friktion größer 1,01,
25 oder wie 3-Walzen. Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Suspensionen, zeigen eine Fließfähigkeit und eine weiche Masse, bei einem Füllgrad der Suspension von bis 50 Gewichtsprozent an partikulärem Verdickungsmittel.

30 Bevorzugt hat das partikuläre Verdickungsmittel, bevorzugt pyrogene Kieselsäure, einen Gehalt an Polydimethylsiloxan von größer 10, bevorzugt größer 25, besonders bevorzugt größer 33, besonders bevorzugt größer 50 Gewichtsprozent, gemessen über den Kohlenstoffgehalt von größer 3,3, bevorzugt größer 8,
35 besonders bevorzugt größer 11, besonders bevorzugt von größer

50 Gewichtsprozent. Dies kann bevorzugt zum Zweck der Analytik durch Extraktion / Lösen und Sedimentation mit Dekantieren oder Lösen und abtrennendes Zentrifugieren, und anschließendes Vermessen des isolierten partikulären Verdickungsmittels, 5 bevorzugt pyrogene Kieselsäure auf Kohlenstoffgehalt, zum Beispiel mit Elementaranalyse bestimmt werden.

Bevorzugt können Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtstoff, zumindest unter Verwendung der erfindungsgemäßen Suspension 10 hergestellt werden.

Bevorzugt können synthetischer oder natürlicher Kautschuk oder Gummi, zumindest unter Verwendung der erfindungsgemäßen Suspension hergestellt werden.

15

Erfindungsgemäße Suspensionen können zur Herstellung von vorzugsweise Beschichtungsstoffe, bevorzugt für kratzfeste Beschichtungsstoffe und solchen Beschichtungsstoffe mit verbesserter Oberflächenmechanik, zur Herstellung von 20 Klebstoffen und Dichtstoffen, bevorzugt für hochfeste und schlagzähe Klebstoffe und Dichtstoffe, eingesetzt werden.

Überraschenderweise können so großvolumig technisch verfügbare und kostengünstig herstellbare partikuläre Verdickungsmittel, 25 wie gefällte Kieselsäure und pyrogene Kieselsäure, pyrogene Aluminiumoxide und Titandioxide, als Verstärkerfüllstoffe bei hohem Füllgrad und damit hoher Verstärkungswirkung und gleichzeitig niedriger Viskosität, und damit kostengünstiger Handhabung und guter und einfacher Verarbeitung der 30 erfindungsgemäßen Suspensionen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Suspensionen können zur vorzugsweise zur Herstellung von Beschichtungsstoffe, Klebstoffen und Dichtstoffen, mit hoher Beladung an partikulärem

Verdickungsmittel bei gleichzeitig niederer Viskosität und damit exzellenter Verarbeitbarkeit eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen können vorzugsweise zur
5 Herstellung von peroxidisch vernetzten oder additions-
vernetzten Silikonkautschuken von hohem Füllgrad mit pyrogener
Kieselsäure und hoher Festigkeit, hohem Modul, hoher
Kerbfestigkeit und hoher Elastizität der vernetzten Massen und
dabei ausgezeichneter Verarbeitungseigenschaften wie
10 Fließfähigkeit der unvernetzten Massen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen können vorzugsweise zur
Herstellung von hochfesten und / oder elastischen
Beschichtungen, Kleb- und Dichtstoffen auf Epoxidbasis, mit
15 hoher Festigkeit, hohem Modul, hoher Bruchenergie und hoher
Schlagzähigkeit, unter Einsatz von Epoxiden als Bindemitteln
und Einsatz von Jeffaminen, polymeren Aminen, aliphatischen
Aminen und aromatischen Aminen als Härter, eingesetzt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Suspensionen können vorzugsweise zur
Herstellung von hochharten und / oder elastischen
Oberflächenbeschichtungen aus 2-Komponenten POLYURETHANEN,
unter Einsatz von Polyolen als Bindemittel und Isocyanaten als
Härter eingesetzt werden, wobei Oberflächenbeschichtungen mit
25 hohem Glanz, geringem Oberflächenabrieb und hoher Transparenz
bei gleichzeitiger ausgezeichneter Kratzfestigkeit mit
Glanzverlusten kleiner 50% und hoher chemischer
Widerstandsfähigkeit erhalten werden.

Beispiel 1

Herstellung eines transparenten 2-Komponenten Polyurethan
5 Decklackes mit 9,5 Gewichtsprozent pyrogene Kieselsäure auf
Festkörper: 92,5 g eines hydroxylgruppenhaltiges Acrylatharzes
mit einer Säurezahl von 9 - 12 mg/g, einer OH-Zahl von 4,2%
(bezogen auf den Festkörper des Bindemittels), einer
Glasübergangstemperatur $T_g = 34\text{ }^\circ\text{C}$, einem mittleren
10 Molekulargewicht von 1900 g/mol, werden mit Lösemittel auf
einen Festkörper von 52,5 Gewichtsprozent eingestellt, durch
Zusatz von 47,5 Gewichtsprozent eines Lösemittelgemisches aus
aromatischen Kohlenwasserstoffen, Glykoletherester, Butylacetat
und mit einer Viskosität bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ von 450 mPas, zugegeben.
15 Anschließend werden 7,5 g hydrophile pyrogene Kieselsäure mit
einer spezifischer Oberfläche nach BET von $50\text{ m}^2/\text{g}$, erhältlich
bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, unter dem Namen HDK[®] D05
unter Rühren mit einem Dissolver portionsweise zugefügt.
Anschließend wird dieser Ansatz über eine Perlmühle auf einen
20 Grindometer-Wert an der Auflösungsgrenze des Grindometer-Tests
von ca. 0 bis 5 μm aufgeschlossen. Der Gehalt an pyrogener
Kieselsäure ist 13,4 Gewichtsprozent bezogen auf den
Festkörper. 100 Teile dieses Ansatz werden anschließend mit 6,8
Teilen des oben beschriebenen hydroxylgruppenhaltiges
25 Acrylatharzes sowie 2 Teilen 98-prozentigem Butylacetat und 0,6
Teilen 1-prozentiger Dibutylzinndilaurat-Lösung in 98-
prozentigem Butylacetat vermischt und anschließend wird dieser
Gesamtansatz, hier die Komponente Bindemittel, mit einem
Polyisocyanat des Typs HDI Trimer (Trimer des
30 Hexymethylendiisocyanats) als Härter, mit einem
Molekulargewicht von 505 g/mol, einem Isocyanat-(NCO-)Gehalt
von 22 Gewichtsprozent bezogen auf Festkörper, einem Festkörper
von 100 Gewichtsprozent und einer Viskosität bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ von
2000 mPas, im Mischungsverhältnis Bindemittel zu Härter von 100
35 zu 23 gemischt. Diese Endmischung aus Bindemittel und Härter

weist folgende Kenndaten auf: STÖCHIOMETRISCHE UMSETZUNG von -OH und -NCO ist 1 zu 1, FESTKÖRPER FORMULIERUNG ist 64 Gewichtsprozent und PYROGENE KIESELSÄURE ist 9,5 Gewichtsprozent im Festkörper.

5

Erhalten wird ein sehr gut fließfähiges System mit sehr niedriger absoluter Viskosität, niedriger relativer Viskosität, geringe Strukturviskosität, wenig Thixotropie, nahe Newton'sches Fließverhalten und damit hervorragender Lackkörper
10 als Grundlage für eine gute Formulierbarkeit und damit Verarbeitbarkeit als Decklack.

Die rheologischen Daten der Formulierung, gemessen mit einem Kegel-Platte Rheometer der Fa. Physica, D, Typ UDS 200 werden
15 in Tabellen 1 und 2 gegeben.

Beispiel 2

Es wird verfahren wie in Beispiel 1, aber anstelle von
20 hydrophiler pyrogener Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 50 m²/g, erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D unter dem Namen HDK[®] D05 wird hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 125 m²/g, erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D
25 unter dem Namen HDK[®] S13, eingesetzt.

Erhalten wir ein sehr gut fließfähiges System mit sehr niedriger absoluter Viskosität, niedriger relativer Viskosität, geringe Strukturviskosität, wenig Thixotropie, nahe
30 Newton'sches Fließverhalten und damit hervorragender Lackkörper als Grundlage für eine gute Formulierbarkeit und damit Verarbeitbarkeit als Decklack.

Die rheologischen Daten der Formulierung, gemessen mit einem Kegel-Platte Rheometer der Fa. Physica, D, Typ UDS 200 werden in Tabellen 1 und 2 gegeben.

5 Beispiel 3

Es wird verfahren wie in Beispiel 1, aber anstelle von hydrophiler pyrogener Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 50 m²/g, erhältlich bei der Fa. Wacker-
10 Chemie GmbH, D unter dem Namen HDK[®] D05 wird hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 150 m²/g, erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, unter dem Namen HDK[®] V15, eingesetzt.

15 Erhalten wird ein sehr gut fließfähiges System mit sehr niedriger absoluter Viskosität, niedriger relativer Viskosität, geringe Strukturviskosität, wenig Thixotropie, nahe Newton'sches Fließverhalten und damit hervorragender Lackkörper als Grundlage für eine gute Formulierbarkeit und damit
20 Verarbeitbarkeit als Decklack.

Die rheologischen Daten der Formulierung, gemessen mit einem Kegel-Platte Rheometer der Fa. Physica, D, Typ UDS 200 werden in Tabellen 1 und 2 gegeben.

25

Beispiel 4

Es wird verfahren wie in Beispiel 1, aber anstelle von hydrophiler pyrogener Kieselsäure mit einer spezifischen
30 Oberfläche nach BET von 50 m²/g, erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D unter dem Namen HDK[®] D05 wird hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 200 m²/g, erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, unter dem Namen HDK[®] N20, eingesetzt.

35

Erhalten wir ein sehr gut fließfähiges System mit sehr niedriger absoluter Viskosität, niedriger relativer Viskosität, geringe Strukturviskosität, wenig Thixotropie, nahe Newton'sches Fließverhalten und damit hervorragender Lackkörper
5 als Grundlage für eine gute Formulierbarkeit und damit Verarbeitbarkeit als Decklack.

Die rheologischen Daten der Formulierung, gemessen mit einem Kegel-Platte Rheometer der Fa. Physica, D, Typ UDS 200 werden
10 in Tabellen 1 und 2 gegeben.

Beispiel 5

Es wird verfahren wie in Beispiel 1, aber anstelle von
15 hydrophiler pyrogener Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 50 m²/g, erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, unter dem Namen HDK[®] D05 wird hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g, erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D
20 unter dem Namen HDK[®] T30, eingesetzt.

Erhalten wir ein sehr gut fließfähiges System mit sehr niedriger absoluter Viskosität, niedriger relativer Viskosität, geringe Strukturviskosität, wenig Thixotropie, nahe
25 Newton'sches Fließverhalten und damit hervorragender Lackkörper als Grundlage für eine gute Formulierbarkeit und damit Verarbeitbarkeit als Decklack.

Die rheologischen Daten der Formulierung, gemessen mit einem
30 Kegel Platte Rheometer der Fa. Physica, D, Typ UDS 200 werden in Tabellen 1 und 2 gegeben.

Tabelle 1: Beispiele 1 bis 5 absolute Viskosität [mPas].

Visk: absolute Viskosität bei 25°C

35 D: Schergefälle in [1/s]

Ohne HDK: ohne pyrogene Kieselsäure

	ohne HDK	D05	S13	V15	N20	T30
D	Visk.	Visk.	Visk.	Visk.	Visk.	Visk.
[1/s]	[mPas]	[mPas]	[mPas]	[mPas]	[mPas]	[mPas]
0,1	770	835	1290	1110	1670	1470
1	750	860	1040	980	1310	1260
10	750	860	1020	950	1610	1170
100	750	895	1111	1040	2220	1370
500	720	850	1030	980	1760	1210

Tabelle 2: Beispiele 1 bis 5 relative Viskosität $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0$.

- 5 Rel. Visk: relative Viskosität bei 25°C
D: Schergefälle in [1/s]

		D05	S13	V15	N20	T30
D		rel. Visk	rel. Visk	rel. Visk	rel. Visk	rel. Visk
[1/s]						
0,1		1,1	1,7	1,4	2,2	1,9
1		1,1	1,4	1,3	1,7	1,7
10		1,1	1,4	1,3	2,1	1,6
100		1,2	1,5	1,4	3,0	1,8
500		1,2	1,4	1,4	2,4	1,7

Beispiel 6

10

Aus den jeweiligen Ansätzen gemäß Beispielen 1 bis 5 werden mit dem Rakel jeweils Aufzüge mit Trockenschichtdicken von 40µm auf Glas mit anschließender Trocknung bei Lagerung für 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließender Lagerung und Härtung für 15 30 Minuten bei einer Temperatur von 130°C im Umluftofen hergestellt. Nach anschließend weiteren 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur werden diese so hergestellten Lackfilme nach ASTM D1003 in Transmission auf Transparenz, Trübung und Klarheit vermessen. Außer mit Beispiel 1, HDK® D05, werden hoch

transparente Klarlacke erhalten. HDK D05 weist Primärpartikel größer 50 nm auf, daher ist auch bei homogener kolloidaler Verteilung nur geringe Transparenz zu erwarten. Die hohe Klarheit des Lackkörpers zeigt die gute und homogene kolloidale Verteilung der pyrogenen Kieselsäure an. Es wird eine hervorragende glänzende Lackoberfläche vermessen, die die exzellenten niederviskosen Eigenschaften und Verlaufseigenschaften des Klarlackes bestätigen. Die hohe Glätte der Lackfilme belegt die sehr guten Verarbeitungseigenschaften des Decklackes auf Grund seiner geringen Viskosität, wie in Beispielen 1 bis 5 beschrieben.

Tabelle 3 ASTM D1003 Messung in Transmission auf Transparenz, Trübung und Klarheit

15 Transp: Transparenz
 Haze: Trübung
 Clarity: Klarheit
 Ohne HDK: ohne pyrogene Kieselsäure

		ohne HDK	D05	S13	V15	T30
Transp.	%	93,3	93,0	93,1	93,4	93,5
Haze	%	0,20	0,60	0,17	0,28	0,39
Clarity	%	100	99,80	99,70	100	100

20 Beispiel 7

Herstellung eines transparenten 2-Komponenten Polyurethan Decklackes mit 15 Gewichtsprozent pyrogene Kieselsäure auf Festkörper: 61,1 g eines hydroxylgruppenhaltiges Acrylatharzes mit einer Säurezahl von 9 - 12 mg/g, einer OH-Zahl von 4,2 % (bezogen auf Festkörper Bindemittel), einer Glasübergangstemperatur $T_g = 34^\circ\text{C}$, einem Molekulargewicht von 1900 g/mol, auf einen Festkörper von 52,5 Gewichtsprozent eingestellt, durch Zusatz von 47,5 Gewichtsprozent Lösemittel

bestehend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen,
Glykoletherester und Butylacetat mit einer Viskosität bei T =
25°C von 450mPas. Dieser Ansatz wird in einem Ansatzbehälter
zusammen mit 24,8 g eines Lösemittelgemisches aus Solvesso100
5 zu 98-prozentigem Butylacetat = 70 zu 30 vorgelegt. Zu diesem
Ansatz werden 10,9 g pyrogene Kieselsäure mit einer
spezifischen Oberfläche nach BET von 300 m²/g, erhältlich bei
der Fa. Wacker-Chemie GmbH unter dem Namen HDK[®] T30, unter
Rühren an einem Dissolver portionsweise zugegeben und
10 anschließend wird der Ansatz über eine Perlmühle auf einen
Grindometerwert an der Auflösungsgränze des Tests von 0 bis 5
µm aufgeschlossen. Dieser so hergestellte Gesamtansatz wird
anschließend mit 0,5 g Piperidinylsebacat (eine Mischung aus 75
Gewichtsprozent Bis-1,2,2,6,6 Pentamethyl-4-Piperidinyl-Sebacat
15 und 25 Gewichtsprozent Methyl-1,2,2,6,6 Pentamethyl-4-
Piperidinyl-Sebacat), erhältlich bei der Firma Ciba Specialty
Chemicals, CH unter dem Handelsnamen Tinuvin[®] 292 (eines
flüssigen universellen Lichtstabilisator (HALS: hindered-amine
light stabilizer)), versetzt, sowie 1,0 g einer 1-prozentiger
20 Dizinndibutyldilaurat-Lösung in 98-prozentigem Butylacetat,
sowie 0,7 g eines nichtionischen Tensids auf Basis von
Polyethylenoxid-modifiziertem Polydimethylsiloxan mit einer
Dichte von 1,04 kg/l, erhältlich unter dem Handelsnamen BYK[®]
331 erhältlich bei der Fa Byk-Chemie, D, als 10-prozentige
25 Lösung in 98-prozentigem Butylacetat, sowie 10,1 g des oben
beschriebenen hydroxylgruppenhaltiges Acrylatharzes und mit 3,0
g eines Lösemittelgemisches aus Solvesso100 zu 98-prozentigem
Butylacetat = 70 zu 30 komplettiert. Dieser gesamte Ansatz wird
im Mischungsverhältnis 100 zu 18,5 mit einem Polyisocyanat des
30 Typs HDI Trimer, mit einem Molekulargewicht von 505 g/mol,
einem NCO-Gehalt von 22% auf Festkörper, einem Festkörper von
100 Gewichtsprozent und einer Viskosität bei T = 25°C von 2000
mPas, vermischt. Das Gesamt-System ist durch folgende Parameter
gekennzeichnet: STÖCHIOMETRISCHE UMSETZUNG OH zu NCO = 1 zu 1,

FESTKÖRPER FORMULIERUNG 54 Gewichtsprozent, PYROGENE KIESELSÄURE HDK® T30 zu 15 Gewichtsprozent im Festkörper.

5 Erhalten wird ein exzellent fließfähiges System mit sehr niedriger absoluter Viskosität, niedriger relativer Viskosität, sehr geringer Strukturviskosität, sehr geringer Thixotropie, nahe Newton'sches Fließverhalten und damit hervorragender Lackkörper als Grundlage für eine gute Formulierbarkeit und damit Verarbeitbarkeit als Decklack.

10

Die rheologischen Daten zu Beispiel 7, gemessen mit einem Kegel Platte Rheometer der Fa. Physica, D, Typ UDS 200, werden in Tabelle 3 gegeben.

15 Tabelle 3: Beispiel 7 absolute Viskosität [mPas].

Visk: absolute Viskosität bei 25°C

D: Schergefälle in [1/s]

D	Visk.
[1/s]	[mPas]
1	63
10	72
100	66
500	68

20 Beispiel 8

Aus dem Ansatz aus Beispiel 7 werden mit dem Rakel Aufzüge bei Trockenschichtdicken von 35µm auf Glas aufgezogen, nach Lagerung und Trocknung während 30 Minuten bei Raumtemperatur
 25 und durch Lagerung und Härtung während 30 Minuten bei einer Temperatur von 130 °C im Umluftofen ausgehärtet. Nach anschließender weiterer Lagerung für 24 Stunden bei Raumtemperatur werden diese Filme nach ASTM D1003 in Transmission vermessen. Die hohe Klarheit des Lackkörpers zeigt

die gute und homogene kolloidale Verteilung der pyrogenen Kieselsäure an. Es wird eine hervorragende glänzende Lackoberfläche vermessen, die die exzellenten niederviskosen Eigenschaften und Verlaufseigenschaften des Klarlackes
 5 bestätigen.

Tabelle 4: Messung Beispiel 8 nach ASTM D1003 in Transmission

Transp: Transparenz

Haze: Trübung

10 Clarity: Klarheit

Ohne HDK: ohne pyrogene Kieselsäure

		ohne HDK	T30
Transp.	%	93,2	93,2
Haze	%	0,3	0,2
Clarity	%	100	100

Beispiel 9

15

Die Kratzfestigkeit der Lackoberfläche des ausgehärteten Lackfilms nach Beispiel 8 wird mit einem Scheuerprüfgerät nach Peter-Dahn ermittelt. Hierzu wird ein Scheuervlies Scotch Brite® 2297 / Scheuermittel 3M Scotch-Brite CF-HP S-SFN (weich)
 20 mit einer Fläche von 45 x 45 mm mit einem Gewicht von 1000 g beschwert. Mit diesem werden die Lackproben mit insgesamt 40 Hüben verkratzt. Sowohl vor Beginn als auch nach Beendigung der Kratzversuche wird der Glanz der Beschichtung mit einem
 25 Glanzmeßgerät Microgloss 20° der Fa. Byk gemessen. Als Maß für die Kratzfestigkeit der Beschichtung wird der Glanzverlust im Vergleich zum Ausgangswert bestimmt

Tabelle 5: Glanzverlust von Beispiel 8

Glanzverlust %		ohne HDK	T30
----------------	--	----------	-----

nach 10 Zyklen.	%	38	32
nach 20 Zyklen.	%	64	51
nach 30 Zyklen.	%	68	62

Beispiel 10

Herstellung eines transparenten 2-Komponenten Polyurethan
 5 Decklackes mit 15 Gewichtsprozent pyrogene Kieselsäure auf
 Festkörper: 62,1 g eines hydroxylgruppenhaltiges Acrylatharz
 mit Säurezahl 9 - 12 mg/g, einer OH-Zahl von 4,2% auf
 Festkörper Bindemittel, einer Glasübergangstemperatur $T_g =$
 34 °C, einem Molekulargewicht von 1900 g/mol, einem
 10 Festkörper eingestellt auf 52,5 Gewichtsprozent, durch Zusatz
 von 47,5 Gewichtsprozent Lösemittel, enthaltend aromatische
 Kohlenwasserstoffe, Glykoletherester, Butylacetat und einer
 Viskosität bei 25 °C von 450 mPas, werden in einem
 Ansatzbehälter zusammen mit 24,8 g eines Lösemittelgemisches
 15 bestehend aus Solvesso100 zu 98-prozentigem Butylacetat = 70 zu
 30 vorgelegt und hierzu 10,9 g einer aminoalkyl-modifizierten
 pyrogenen Kieselsäure, erhältlich unter dem Handelsnamen HDK®
 H30RA bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, die einen Gehalt an
 Aminopropyldimethylsiloxy-Gruppen von 0,09 Mol/g aufweist und
 20 zum Beispiel nach EP-A-1304332 hergestellt werden kann, und
 einen Kohlenstoffgehalt von 5 Gewichtsprozent und einem
 Stickstoffgehalt von 1 Gewichtsprozent aufweist, beide bestimmt
 durch Elementaranalyse, (basierend auf einer hydrophilen
 pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 300
 25 m²/g HDK erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, unter
 dem Handelsnamen HDK® T30), unter Rühren an einem Dissolver
 portionsweise zugegeben und anschließend der Ansatz über eine
 Perlmühle auf einen Grindometer-Wert an der Auflösungsgrenze
 des Grindometer-Tests von 0 bis 5 µm aufgeschlossen. Dieser
 30 Gesamtansatz wurde anschließend mit 0,5 g Piperidinylsebacates
 (eine Mischung aus 75 Gewichtsprozent Bis-1,2,2,6,6

Pentamethyl-4-Piperidinyl-Sebacat und 25 Gewichtsprozent Methyl-1,2,2,6,6 Pentamethyl-4-Piperidinyl-Sebacat), erhältlich bei der Firma Ciba Specialty Chemicals, CH unter dem Handelsnamen Tinuvin[®] 292 (ein flüssiger universeller Lichtstabilisator (HALS: hindered-amine light stabilizer)), versetzt, sowie 1,0 g einer 1-prozentigen Dizinndibutyldilaurat-Lösung in 98-prozentigem Butylacetat, sowie 0,7 g eines nichtionischen Tensids auf Basis von Polyethylenoxid-modifiziertem Polydimethylsiloxan mit einer Dichte von 1,04 kg/l, erhältlich unter dem Handelsnamen BYK[®] 331 erhältlich bei der Fa Byk-Chemie, D, als 10-prozentige Lösung in 98-prozentigem Butylacetat, und mit 10,1 g des oben beschriebenen hydroxylgruppenhaltiges Acrylatharz und mit 3,0 g eines Lösemittelgemisches aus Solvesso100 zu 98-prozentigem Butylacetat = 70 zu 30 komplettiert. Dieser Gesamtansatz der Komponente Binder wird im Mischungsverhältnis 100 zu 18,5 mit einem Polyisocyanat des Typs HDI Trimer als Härter, mit einem Molekulargewicht von 505 g/mol, einem NCO-Gehalt von 22 % bezogen auf Festkörper, mit einem Festkörper von 100 Gewichtsprozent und einer Viskosität von 2000 mPas gemischt. Das Gesamtsystem ist durch folgende Parameter gekennzeichnet: STÖCHIOMETRISCHE UMSETZUNG -OH zu -NCO = 1 zu 1; FESTKÖRPER FORMULIERUNG 54 Gewichtsprozent; PYROGENE KIESELSÄURE HDK[®] ist 15 Gewichtsprozent im Festkörper.

Erhalten wird ein exzellent fließfähiges System mit sehr niedriger absoluter Viskosität, niedriger relativer Viskosität, sehr geringer Strukturviskosität, wenig Thixotropie, nahe Newton'sches Fließverhalten und damit hervorragender Lackkörper als Grundlage für eine gute Formulierbarkeit und damit Verarbeitbarkeit als Decklack.

Die rheologischen Daten zu Beispiel 10, gemessen mit einem Kegel-Platte Rheometer der Fa. Physica, D, Typ UDS 200, werden in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5: Beispiel 10 absolute Viskosität [mPas].

Visk: absolute Viskosität bei 25°C

D: Schergefälle in [1/s]

5

D	Visk.
[1/s]	[mPas]
1	168
10	166
100	153
500	149

Die Messungen erfolgten mit einem Kegel Platte Rheometer

Beispiel 11

10

Aus diesem Ansatz werden mit einem Rakel Aufzüge mit Trockenschichtdicken von 35µm auf Glas anschließend Lagerung während 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend weitere Lagerung während 30 Minuten bei 130°C im Umluftofen

15

hergestellt. Anschließend wird nach weiterer Lagerung von 24 Stunden bei Raumtemperatur dieser Filme nach ASTM D1003 in Transmission vermessen. Die hohe Klarheit des Lackkörpers zeigt die gute und homogene kolloidale Verteilung der pyrogenen Kieselsäure an. Es wird eine hervorragende glänzende

20

Lackoberfläche vermessen, die die exzellenten niederviskosen Eigenschaften und Verlaufseigenschaften des Klarlackes bestätigen.

Tabelle 6: Messung Beispiel 11 nach ASTM D1003 in Transmission

25

Transp: Transparenz

Haze: Trübung

Clarity: Klarheit

Ohne HDK: ohne pyrogene Kieselsäure

		ohne HDK	HDK H30RA
Transp.	%	93,2	93,4
Haze	%	0,3	0,5
Clarity	%	100	99

Beispiel 12

Die Kratzfestigkeit der Lackoberfläche des ausgehärteten Lackfilms nach Beispiel 11 wird mit einem Scheuerprüfgerät nach Peter-Dahn ermittelt. Hierzu wird ein Scheuervlies Scotch Brite® 2297 / Scheuermittel 3M Scotch-Brite CF-HP S-SFN (weich) mit einer Fläche von 45 x 45 mm mit einem Gewicht von 1000 g beschwert. Mit diesem werden die Lackproben mit insgesamt 40 Hüben verkratzt. Sowohl vor Beginn als auch nach Beendigung der Kratzversuche wird der Glanz der Beschichtung mit einem Glanzmeßgerät Microgloss 20° der Fa. Byk gemessen. Als Maß für die Kratzfestigkeit der Beschichtung wird der Glanzverlust im Vergleich zum Ausgangswert bestimmt

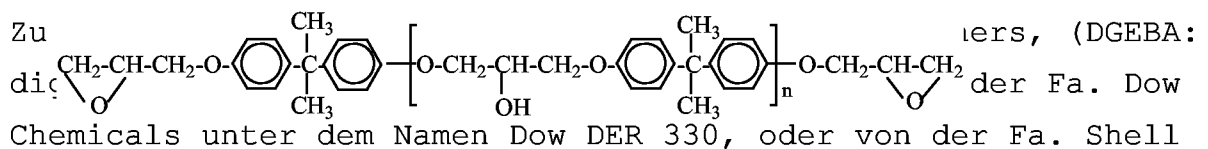
15

Tabelle 7: Glanzverlust Beispiel 11

Glanzverlust zur unbelasteten Probe		ohne HDK 30-35 µm Tsd.	HDK H30RA 30-35 µm Tsd.
nach 10 Zyklen.	%	38	24
nach 20 Zyklen.	%	64	37
nach 30 Zyklen.	%	78	44
nach 40 Zyklen.	%	85	48

Beispiel 13

20



unter dem Namen Epikote 828, mit einem Polymerisationsindex von $n = 0,15$ und einem Molgewicht von $M_n = 340 + 284 \cdot n = 382,6$ g/mol, das zur Verflüssigung vortemperiert wird während 2 Stunden bei einer Temperatur von 50°C , werden 25 g einer

5 aminoalkyl-modifizierten pyrogenen Kieselsäure, erhältlich unter dem Handelsnamen HDK[®] H30RA bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, die einen Gehalt an Aminopropyldimethylsiloxy-Gruppen von $0,09$ Mol/g aufweist und zum Beispiel nach EP-A-1304332 hergestellt werden kann, und einen Kohlenstoffgehalt von 5

10 Gewichtsprozent und einem Stickstoffgehalt von 1 Gewichtsprozent aufweist, beide bestimmt durch Elementaranalyse, (basierend auf einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ HDK erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, unter dem

15 Handelsnamen HDK[®] T30), zugefügt, eingearbeitet und dispergiert mit einem Dissolver Turbotest 33/300P, Rayneri. Die Kieselsäure wird in die flüssige Phase schrittweise zudosiert, zunächst mit einer Umdrehungszahl des Mixers von 500 Umdrehungen pro Minute, sodann wird für einige Minuten bei einer höheren

20 Umdrehungszahl von 3300 pro Minute, d.h. ca. einer peripheren Umlaufgeschwindigkeit der Scheibe von 11 m/s dispergiert, bevor weitere Kieselsäure zugesetzt wird. Wenn alle Kieselsäure eingearbeitet und dispergiert ist, wird bei einer Umdrehungszahl auf 3300 pro Minute für 1 Stunde dispergiert.

25 Durch das Dispergieren der pyrogenen Kieselsäure kann zu einer Erwärmung der Masse auf bis zu 60 und 80°C kommen. Die Dispergiertgüte wird mit einem Grindometer auf einen Wert nahe $0 \mu\text{m}$, mit optischer Mikroskopie, und mit Viskositätsmessungen verfolgt. Die Mischung wird dann abschließend entgast in einem

30 Vakuumreaktor, während 30 Minuten und bei einer Stunde bei einer Temperatur von 80°C , unter langsamem Rühren.

Beispiel 14

35 Es wird wie in Beispiel 13 verfahren, aber anstelle von 475 g

DGEBA Dow DER330 werden 450 g DGEBA Dow DER330 eingesetzt, und anstelle von 25 g pyrogene Kieselsäure HDK[®] H30RA werden 50 g pyrogene Kieselsäure HDK[®] H30RA eingesetzt

5 Beispiel 15

Es wird wie in Beispiel 13 verfahren, aber anstelle von 475 g DGEBA Dow DER330 werden 425 g DGEBA Dow DER330 eingesetzt, und anstelle von 25 g pyrogene Kieselsäure HDK[®] H30RA werden 75 g
 10 pyrogene Kieselsäure HDK[®] H30RA eingesetzt.

Table 8 Mischungsverhältnisse der Suspensionen nach Beispiel 13, 14 und 15: Kieselsäure HDK[®] H30RA Suspensions in Epoxy DGEBA DER330

15

Gew%			Aussehen
HDK [®]	Masse HDK [®]		der Masse
H30RA	H30RA [g]	Masse DGEBA [g]	bei 50°C
5	25	475	Beispiel 13 fließfähig
10	50	450	Beispiel 13 Fließfähig
15	75	425	Beispiel 13 Fließfähig

Die Reaktion einer Epoxy-Einheit mit Funktionalität $e = 1$ und eines primären Amines mit Funktionalität $a = 2$ führt zur Bildung einer chemisorptiven und chemischen Anbindung des
 20 Epoxyharzes DGEBA and die aminoalkylfunktionelle Kieselsäure HDK[®] H30RA. Das funktionale stöchiometrische Verhältnis ist definiert durch das Aminowasserstoffatom-zu-Epoxyfunktion Verhältnis $r = a / e$

25

Die in der Suspension enthaltene KIESELSÄURE wird durch Lösen von 2,5 g der Epoxyharz-und-Kieselsäure-Suspension nach Beispiel 13, 14 und 15 in 50 ml Tetrahydrofuran und anschließendem Zentrifugieren in einer Laborzentrifuge bei 5000

Umdrehungen pro Minute abgetrennt und das Sediment durch
 fünfmaliges Aufnehmen in Tetrahydrofuran und Zentrifugieren von
 freiem, nicht gebundenem Epoxyharz gewaschen, gereinigt und von
 dem ungebundenem Epoxyharz abgetrennt, getrocknet und
 5 analysiert. Diese so aus der Suspension isolierte Kieselsäure
 weist einen Kohlenstoffgehalt von 41 Gewichtsprozent auf, sowie
 einen Masseverlust in der Thermogravimetrie bis 550°C unter
 Luft von 42 Gewichtsprozent. Dies entspricht einer mittleren
 Umsetzung von 1,7 Mol Amino-Wasserstoff-Gruppen der KIESELSÄURE
 10 HDK® H30RA mit einem Mol der Epoxygruppen des Epoxyharzes. 1H-
 NMR, 13C-NMR und Infrarotspektroskopie belegen die
 Oberflächenreaktion der Aminoalkyl-funktionellen Kieselsäure
 HDK® H30RA mit dem Epoxyharz DGEBA. Diese Elementaranalyse
 ergibt für die Beispiele 13, 14 und 15 Verhältnisse von $r = a /$
 15 $e =$ von ca. 0,85, was die unter in-situ Bedingungen der
 Mischung erfolgte chemisorptive Bindung des Epoxyharzes DGEBA
 auf der Aminoalkyl-funktionellen Kieselsäure HDK® H30RA belegt.

Die Reaktion einer Epoxy-Einheit mit Funktionalität $e = 1$ und
 20 eines primären Amines mit Funktionalität $a = 2$ führt zur
 Bildung einer chemisorptiven und chemischen Anbindung des
 Epoxyharzes DGEBA and die aminoalkylfunktionelle Kieselsäure
 HDK® H30RA. Das funktionale stöchiometrische Verhältnis ist
 definiert durch das Aminowasserstoffatom-zu-Epoxyfunktion
 25 Verhältnis $r = a / e$

Beispiel 16

Zu 450 g eines
$$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{(-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-)}_n\text{-NH}_2$$
 flüssigen Bis-
 30 (2-Aminopropyl)-
 Polypropylenglykols, erhältlich
 unter dem Namen Jeffamine D2000®, der Fa. Huntsman, mit der
 Formel und Kettenlänge $n=33.1$, Molgewicht $M_n = 2000$ g/mol,
 werden 50 g einer mit hydrophile pyrogenen Kieselsäure,
 35 erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH unter dem Namen HDK®

T30 zugefügt, eingearbeitet und dispergiert mit einem Dissolver Turbotest 33/300P, Rayneri, oder mit einem ein Dispermat mit einer Zahnscheibe von 65 mm Durchmesser. Die Kieselsäure wird in die flüssige Phase schrittweise zudosiert, zunächst mit
 5 einer Umdrehungszahl des Mixers von 500 Umdrehungen pro Minute, sodann wird für einige Minuten bei einer höheren Umdrehungszahl von 3300 pro Minute, d.h. ca. einer peripheren Umlaufgeschwindigkeit der Scheibe von 11 m/s dispergiert, bevor weitere Kieselsäure zugesetzt wird. Wenn alle Kieselsäure
 10 eingearbeitet und dispergiert ist, wird bei einer Umdrehungszahl auf 3300 pro Minute für 1 Stunde dispergiert. Durch das Dispergieren der pyrogenen Kieselsäure kann zu einer Erwärmung der Masse auf bis zu 60 und 80°C kommen. Die Dispergiertgüte wird mit einem Grindometer auf einen Wert nahe 0
 15 µm, mit optischer Mikroskopie, und mit Viskositätsmessungen, verfolgt. Die Mischung wird dann abschließend entgast in einem Vakuumreaktor, während 30 Minuten und bei einer Stunde bei einer Temperatur von 80°C, unter langsamem Rühren.

20 Beispiel 17

Es wird wie in Beispiel 16 verfahren, aber anstelle von 450 g Jeffamin D2000® werden 400 g Jeffamin D2000® eingesetzt, und anstelle von 50 g pyrogene Kieselsäure HDK® T30 werden 100 g
 25 pyrogene Kieselsäure HDK® T30 eingesetzt

Table 9: Mischungsverhältnisse der Dispersionen: Kieselsäure HDK® T30 in Jeffamin D2000®

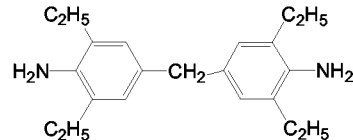
Gew%	Masse HDK® HDK® T30 T30 [g]	Masse Jeffamin D2000® [g]	
10	50	450	Beispiel 16
20	100	400	Beispiel 17

Die in der Suspension enthaltene KIESELSÄURE wird durch Lösen von 2,5 g der Epoxyharz-und-Kieselsäure-Suspension nach Beispiel 16 und 17 in 50 ml Tetrahydrofuran und anschließendem Zentrifugieren in einer Laborzentrifuge bei 5000 Umdrehungen pro Minute abgetrennt und das Sediment durch fünfmaliges Aufnehmen in Tetrahydrofuran und Zentrifugieren von freiem, nicht gebundenem Epoxyharz gewaschen, gereinigt und von dem ungebundenem Epoxyharz abgetrennt, getrocknet und analysiert. Die Elementaranalyse ergibt für die Beispiele 16 und 17 einen Kohlenstoffgehalt für das auf hydrophiler Kieselsäure HDK[®] T30 an physisorptiv gebundenem Jeffamin von über 20 Gewichtsprozent.

Beispiel 18

15

Die Masse aus Beispiel 13, 14 und mit einem festen Amino-Härter, 4,4'-Methylene-bis-2,6-



15 werden

Diethylaniline, MDEA, Molgewicht Mn = 310 g/mol, zum Beispiel erhältlich von der Fa. Lonza, vernetzt. Hierzu wird MDEA auf 90 °C erwärmt, so verflüssigt und den Massen aus Beispiel 13, 14 und 15 untergemischt und die Mischung in eine Form gebracht. Das Mengenverhältnis von DGEBA zu MDEA ist hierbei 71.17 zu 28.83. Die Vernetzung wird in einem programmierbaren Ofen umgesetzt: 4 Stunden bei 135 °C, gefolgt durch einer Nach-Vernetzung während 4 Stunden bei 190°C.

Die vernetzten Massen mit pyrogener Kieselsäure HDK[®] H30RA zeigen gegenüber Massen ohne pyrogene Kieselsäure eine deutlich erhöhte Festigkeit und Schlagzähigkeit.

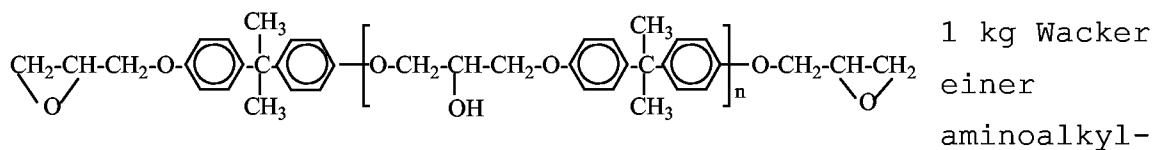
Beispiel 19

Die Masse aus Beispiel 16, 17 werden mit DGEBA Dow DER330 vernetzt.

Hierzu wird DGEBA auf 50 °C erwärmt, so verflüssigt und den Massen aus Beispiel 16 und 17 untergemischt und die Mischung in eine Form gebracht. Das Mengenverhältnis von DGEBA DOW DER330 zu Jeffamin D2000® ist hierbei 27,67 zu 72,33. Die Vernetzung wird in einem programmierbaren Ofen umgesetzt: 4 Stunden bei 120 °C, gefolgt durch einer Nach-Vernetzung während 4 Stunden bei 150°C.

Die vernetzten Massen mit pyrogener Kieselsäure HDK® T30 zeigen gegenüber Massen ohne pyrogene Kieselsäure eine deutlich erhöhte Festigkeit und Elastizität.

Beispiel 20



modifizierten pyrogenen Kieselsäure, erhältlich unter dem Handelsnamen HDK® H30RA bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, die einen Gehalt an Aminopropyldimethylsiloxy-Gruppen von 0,09 Mol/g aufweist und zum Beispiel nach EP-A-1304332 hergestellt werden kann, und einen Kohlenstoffgehalt von 5 Gewichtsprozent und einem Stickstoffgehalt von 1 Gewichtsprozent aufweist, beide bestimmt durch Elementaranalyse, (basierend auf einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g HDK erhältlich bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH, D, unter dem Handelsnamen HDK® T30), wird während 45 Min zu 9 kg flüssigen Epoxyharz Bisphenol-A Diglycidylethers, (DGEBA: diglycidylether of bisphenol A), z.B. erhältlich von der Fa. Dow Chemicals unter dem Handelsamen Dow DER® 330, oder von der Fa. Shell unter dem Namen Epikote® 828, mit einem Polymerisationsindex von n = 0,15 und einem Molgewicht von Mn = 340 + 284.n = 382.6 g/mol, mit einem Planetendissolver eingearbeitet; die Temperatur wird dabei auf 60 °C begrenzt; es resultiert eine Masse mit einer relativen

Viskosität von 3,2.

Die in der Suspension enthaltene KIESELSÄURE wird durch Lösen von 2,5 g der Epoxyharz-und-Kieselsäure-Suspension in 50 ml Tetrahydrofuran und anschließendem Zentrifugieren in einer
5 Laborzentrifuge bei 5000 Umdrehungen pro Minute abgetrennt und das Sediment durch fünfmaliges Aufnehmen in Tetrahydrofuran und Zentrifugieren von freiem, nicht gebundenem Epoxyharz gewaschen, gereinigt und von dem ungebundenem Epoxyharz abgetrennt, getrocknet und analysiert. Diese so aus der
10 Suspension isolierte Kieselsäure weist einen Kohlenstoffgehalt von 41 Gewichtsprozent auf, sowie einen Masseverlust in der Thermogravimetrie bis 550°C unter Luft von 42 Gewichtsprozent. Dies entspricht einer mittleren Umsetzung von 1,7 Mol Amino-
Wasserstoff-Gruppen der KIESELSÄURE HDK® H30RA mit einem Mol
15 der Epoxygruppen des Epoxyharzes.

Patentansprüche

1. Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass sie zumindest 3
5 Gewichtsprozent an partikulärem Verdickungsmittel enthält,
wobei zumindest von einem Polymer eine Menge von mindestens 5
Gewichtsprozent, bezogen auf die reine partikuläre
Verdickungsmittelmasse ohne Polymer, an diese partikuläre
Verdickungsmittel in der Suspension gebunden ist, und dass
10 gegebenenfalls zumindest ein weiteres Polymer oder mehrere
Polymere auch frei in der Suspension vorliegt, dass die
relative Viskosität η/η_0 , wobei η und η_0 bei gleicher Temperatur
und bei einer Temperatur von 25°C gemessen werden, kleiner als
100 ist und sich die relative Viskosität η/η_0 bei einer Lagerung
15 von mindestens einer Wochen bei einer Temperatur von 40°C um
weniger als den Faktor 10 ändert, und flüssige Phase enthält,
die bezogen auf die gesamte flüssige Phase 0 - 80
Gewichtsprozent eines Lösemittels oder niedermolekulare
vernetzbaaren Komponente mit einer Viskosität kleiner 100 mPas
20 bei 25°C und die bezogen auf die gesamte flüssige Phase 10-100
Gewichtsprozent einer Polymerkomponente oder eines Gemisches
aus zwei oder mehreren physikalisch oder chemisch vernetzbaren
Polymeren enthält.
- 25 2. Suspension nach Anspruch 1, dass partikuläre
Verdickungsmittel Metalloxide, Metallcarbonate, und
Kunststoffpartikel sind
- 3.Suspension nach Anspruch 2, dass Metalloxide
30 Siliziumdioxidpartikel, Kieselsäurepartikel,
Aluminiumoxidpartikel, Titandioxidpartikel,
Zirkondioxidpartikel sind.
- 4.Suspension nach Anspruch 3, dass Kieselsäurepartikel pyrogene
35 Kieselsäure ist.

5. Suspension, nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer an diese partikulärem Verdickungsmittel physisorptiv gebunden ist.

5

6. Suspension, nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer an diese partikulärem Verdickungsmittel chemisorptiv gebunden ist.

10

7. Suspension, nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer an diese partikulärem Verdickungsmittel chemisorptiv gebunden ist, und dieses partikuläre Verdickungsmittel durch teilweise oder vollständige Oberflächenmodifizierung mit Oberflächengruppen ausgestattet ist, die mit dem Polymer chemisch reagieren.

15

8. Suspension, nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die teilweise oder vollständige Oberflächenmodifizierung des partikulären Verdickungsmittels mit Oberflächengruppen eine Silylierung mit organofunktionellen Siloxygruppen ist.

20

9. Suspension, nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer an diese partikulären Verdickungsmittel chemisorptiv gebunden ist, und dieses partikuläre Verdickungsmittel organofunktionelle Epoxy-, Amino-, Mercapto-, Acrylat-, Isocyanat-, Carbinol-Gruppen und Carbonsäureanhydrid-Gruppen aufweist, die mit dem Polymer chemisch reagieren.

25

30

10. Suspension, nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer Epoxygruppen enthält und dass das partikuläre Verdickungsmittel Amino-, Mercapto-, Carbonsäureanhydrid-, und Carbinol-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen

Mischungen miteinander vorhanden sein können, die mit dem Polymer chemisorptiv binden.

11. Suspension, nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer Isocyanatgruppen enthält und dass das partikuläre Verdickungsmittel Silanol-, Amino-, und Carbinol-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die mit dem Polymer chemisorptiv binden.

12. Suspension, nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer Aminogruppen enthält und dass das partikuläre Verdickungsmittel Silanolgruppen, Carbinol-, Carbonsäure-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die mit dem Polymer physisorptiv binden.

13. Suspension, nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer Karbonsäuregruppen enthält und dass das partikuläre Verdickungsmittel Amino-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die mit dem Polymer physisorptiv binden.

14. Suspension, nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer Carbinol-, oder Isocyanatgruppen enthält und dass das partikuläre Verdickungsmittel Silanol-Gruppen und Siloxan-Gruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die mit dem Polymer physisorptiv binden.

15. Suspension nach Anspruch 1 bis 4, und 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polymer Silanol-Gruppen oder Siloxan-Gruppen enthält, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden
5 sein können, und dass das partikuläre Verdickungsmittel Silanol-Gruppen, Siloxan-Gruppen und Alkylsiloxygruppen aufweist, wobei die jeweilige Gruppe alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander vorhanden sein können, die mit dem Polymer chemisorptiv binden.
- 10
16. Beschichtungsstoff, Klebstoff und Dichtstoff, der zumindest unter Verwendung einer Suspension nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, hergestellt werden.
- 15
17. Synthetischer oder natürlicher Kautschuk oder Gummi, der zumindest unter Verwendung einer Suspension nach Anspruch 15, hergestellt wird.