



(10) **DE 10 2009 045 104 A1** 2011.03.31

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 045 104.8**

(22) Anmeldetag: **29.09.2009**

(43) Offenlegungstag: **31.03.2011**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 7/12 (2006.01)**

C08K 9/06 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE

(72) Erfinder:

Benner, Klaus, Dr., 53332 Bornheim, DE;

Christian, Hans Dieter, 63755 Alzenau, DE;

Lindner, Gottlieb-Georg, Dr., 53175 Bonn, DE;

Meier, Karl, 53347 Alfter, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Neuartige Mattierungsmittel für UV-Lacke**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft mattierte UV-Lacke umfassend Siliciumdioxide, deren Oberfläche durch Behandlung mit einem mehrfachbindungenenthaltenden Organopolysiloxan dahingehend modifiziert wurde, dass sie besonders gut für den Einsatz als Mattierungsmittel von UV-Lacken geeignet sind, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft mattierte UV-Lacke umfassend Siliciumdioxide deren Oberfläche durch Behandlung mit einem mehrfachbindungenenthaltenden Organopolysiloxan dahingehend modifiziert wurde, dass sie besonders gut für den Einsatz als Mattierungsmittel von UV-Lacken geeignet sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Lacke bzw. der oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide.

[0002] Die Mattierung von UV-Lacken stellt seit jeher ein großes Problem dar. Im Gegensatz zu anderen Lacksystemen kommt es bei UV-Lacken während der Aushärtung nicht zu Schrumpfungen. Dadurch kann sich keine raue Oberfläche ausbilden und die als Mattierungsmittel zugegebenen Partikel können ihre mattierende Wirkung nicht entfalten.

[0003] In einer umfangreichen Studie (siehe RadTech Europe 2005 Conference and Exhibition) hat H. D. Christian verschiedene pyrogene und gefällte Kieselsäuren als Mattierungsmittel in UV-Lacken getestet. Es wurden sowohl unbehandelte Kieselsäuren als auch mit PE-Wax gecoatete Kieselsäuren als auch mit Polysiloxanen gecoatete Kieselsäuren getestet. Christian kommt zu dem Ergebnis, dass die Mattierung von UV-Lacken nach wie vor ein komplexes Problem darstellt und dass in der Studie nicht gezeigt werden konnte, welches Mattierungsmittel das Mattierungsmittel der Wahl für UV-Lacke darstellt.

[0004] Es besteht somit nach wie vor ein hoher Bedarf an speziell für die Mattierung von UV-Lacken entwickelten Mattierungsmitteln auf Basis von Siliciumdioxid.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, oberflächenmodifizierte Siliciumdioxide zur Verfügung zu stellen, welche beim Einsatz als Mattierungsmittel in UV-Lacken, speziell UV härtenden Klarlacken, bessere anwendungstechnische Eigenschaften zeigen als die bislang bekannten siliciumdioxidbasierten Mattierungsmittel. Ein Verfahren zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Kieselsäuren soll genauso bereitgestellt werden wie ein Verfahren zur Herstellung der Lacke.

[0006] Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung, Beispiele und Ansprüche.

[0007] Überraschend hat sich gezeigt, dass die Oberflächenmodifizierung von Siliciumdioxid mit mehrfachbindungenenthaltenden Organopolysiloxanen zu Produkten führt, welche hervorragend als Mattierungsmittel von UV-Lacken, insbesondere UV härtenden Klarlacken geeignet sind.

[0008] Neben UV-Lacken, welche besonders schwierig zu mattieren sind können auch alle anderen Lacksysteme mit den erfindungsgemäßen Produkten hervorragend mattiert werden.

[0009] Die erfindungsgemäßen UV härtenden Klarlacke weisen auf Grund der neuen erfindungsgemäßen Mattierungsmittel weiterhin den Vorteil auf, dass sie insbesondere in flüssigem Zustand eine verbesserte Transparenz im Vergleich zu UV-Lacken mattiert mit einem PE-Wachs gecoateten Siliciumdioxid aufweisen. Dabei sind die Sedimentationseigenschaften der polysiloxanmodifizierten Siliciumdioxide mindestens gleich gut wie die der polyethylenwachs (PE-Wachs) modifizierten Siliciumdioxide. Somit weisen die erfindungsgemäß verwendeten, mit mehrfachbindungen enthaltenden Polysiloxanen beschichteten, Kieselsäuren Vorteile gegenüber mit PE-Wachsen belegten Mattierungsmitteln, welche häufig eine Trübung des Klarlacks verursachen, auf.

[0010] Es wurde herausgefunden, dass Siliciumdioxide durch Beschichtung mit den mehrfachbindungenenthaltenden Organopolysiloxanen derart modifiziert werden können, dass UV-Lacke, mit einem Brechungsindex im Bereich von 1.4000 bis 1.5000, in die die erfindungsgemäßen Siliciumdioxide eingearbeitet wurden, eine hervorragende Transparenz aufweisen. Im Vergleich zu UV-Lacken, die herkömmliche, mit PE-Wachs belegte Kieselsäuren als Mattierungsmittel enthalten, und einen Brechungsindex im Bereich von 1.4000 bis 1.5000 aufweisen, zeigen identische Lacke, die die erfindungsgemäßen Kieselsäuren als Mattierungsmittel enthalten, eine stark verbesserte Transparenz, auch in flüssiger Form, wobei die Sedimentationseigenschaften hervorragend sind. Mit herkömmlichen Mattierungsmitteln mattierte Klarlacke sind in flüssiger Form im allgemeinen trübe, wogegen die mit den erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren mattierten Klarlacke, auch in flüssiger Form weitgehend klar und transparent sind.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher UV-Lacke, bevorzugt UV härtende Klarlacke, umfassend zumindest ein oberflächenmodifiziertes Siliciumdioxid welches sich dadurch auszeichnet, dass zumin-

dest Teile der Siliciumdioxidpartikel mit zumindest einem Organopolysiloxan belegt sind und dass zumindest ein Organopolysiloxan zumindest eine Mehrfachbindung enthält.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein getrocknetes Siliciumdioxid oder eine Suspension eines Siliciumdioxids oder ein Filterkuchen mit zumindest einem Organopolysiloxan, welches zumindest eine Mehrfachbindung enthält, in Kontakt gebracht wird.

[0013] Bei den erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxiden handelt es sich bevorzugt um amorphe Siliciumdioxide, besonders bevorzugt um gefällte Kieselsäuren, pyrogene Kieselsäure, Semigele oder Kieselgele. Der Unterschied zwischen den genannten Siliciumdioxidarten ist dem Fachmann bekannt und kann z. B. in Ullmanns Encyclopedia of Chemistry, 5. Auflage, Vol. 23 nachgelesen werden. Aus ökonomischen Gründen sowie auf Grund ihrer Oberflächenbeschaffenheit, d. h. der Zahl der Kopplungsstellen für das Polysiloxan, sind gefällte Kieselsäuren, Semigele und Kieselgele besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt werden gefällte Kieselsäuren verwendet.

[0014] Die Begriffe gefällte Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet. Ebenso werden die Begriffe Organopolysiloxan und Polyorganosiloxan synonym verwendet.

[0015] Die erfindungsgemäß verwendeten Siliciumdioxide werden bevorzugt durch zumindest eine der folgende physikalisch-chemischen Parameter charakterisiert:

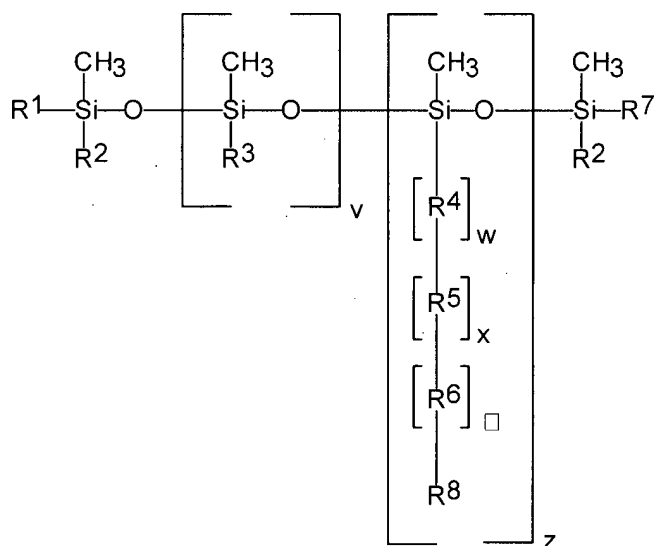
Es hat sich gezeigt, dass die DBP-Zahl der erfindungsgemäß verwendeten Siliciumdioxide in gewissem Umfang mit der Mattierungseffizienz korreliert werden kann. Zudem ist die DBP-Zahl wichtig um eine optimale Aufnahme von Organopolysiloxan zu gewährleisten. Die DBP-Zahl der erfindungsgemäß verwendeten Siliciumdioxide liegt daher bevorzugt im Bereich von 100–600 g/100 g, besonders bevorzugt 150–500 g/100 g, ganz besonders bevorzugt 200–450 g/100 g und speziell bevorzugt 250–400 g/100 g.

[0016] Um eine besonders gute Mattierungswirkung erzielen zu können, gleichzeitig aber auch eine nicht zu raue Lackoberfläche zu ermöglichen liegt die mittlere Partikelgröße d_{50} der erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide bevorzugt im Bereich von 1–50 μm , besonders bevorzugt 1–40 μm , ganz besonders bevorzugt 1–30 μm , speziell bevorzugt 2–20 μm und ganz speziell bevorzugt 3–15 μm . Die mittlere Partikelgröße kann je nach Schichtdicke des Lackes variiert werden.

[0017] Die Oberflächenmodifizierung wirkt sich auf das Absetzverhalten der erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide aus. Es hat sich gezeigt, dass es besonders vorteilhaft ist, wenn der Kohlenstoff-Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide im Bereich von 1–20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1–10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2–8 gew.-% liegt.

[0018] Als oberflächenmodifizierende Organopolysiloxane werden Mehrfachbindungen enthaltende, bevorzugt zumindest eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel- und/oder Dreifachbindung enthaltende, Organopolysiloxane verwendet. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein sind die Erfinder der Ansicht, dass die Mehrfachbindungen bei der UV Härtung mit vernetzt werden, was sich positiv auf die Mattierungswirkung auswirkt.

[0019] Besonders bevorzugt werden Silikonpolyetheracrylat-Polymere oder Silikonpolyethermethacrylat-Polymere verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester von hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder polyalkylenmodifizierten Siloxanen verwendet. Insbesondere bevorzugt werden Organopolysiloxane verwendet, welche durch Ver- oder Umesterung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern in Anwesenheit eines die Ver- oder Umesterung katalysierenden Enzyms mit hydroxyfunktionellen und/oder polyoxyalkylenmodifizierten Siloxanderivaten der allgemeinen Formel (I)



(I)

wobei

 R^1 und/oder $R^7 = R^2$ oder $[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_y-R^8$,

 $R^2 = R^3$ oder $\neq R^3$ für gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Alkylenreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituierte Phenylreste mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen steht,

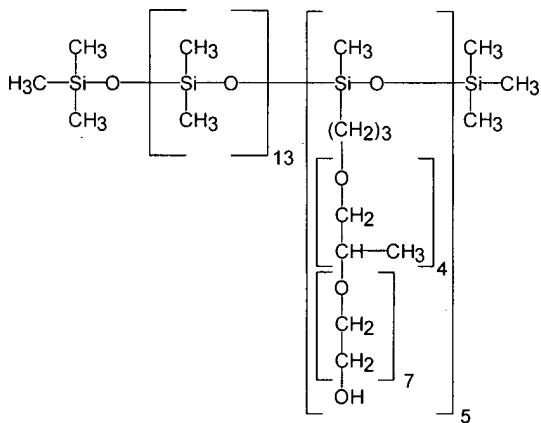
 $R^4 =$ ein zweiwertiger Rest der Formel O, NH, NR^2 , S oder ein Rest der Formel $(OSi(CH_3)_2)$, wobei $u = 1$ bis 200,

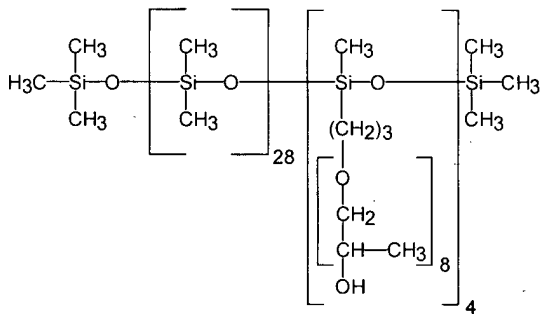
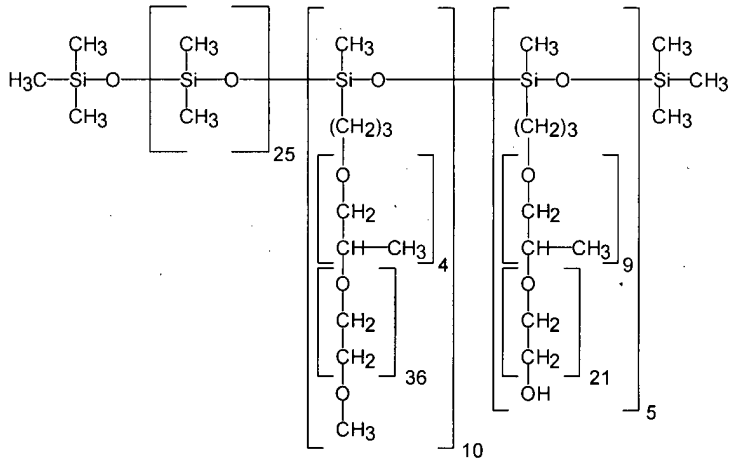
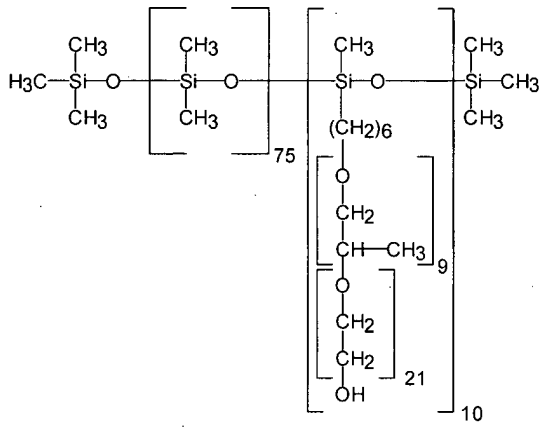
 $R^5 =$ gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Alkylenreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, oder $C_nH_{2n-f}R^2_f-R^4-C_mH_{2m-g}R^2_g$, wobei
 $f = 0$ bis 12, $g = 0$ bis 12, $n = 1$ bis 18, $m = 1$ bis 18,
 $R^6 = O-(C_2H_{4-a}R^2_aO)_b(C_cH_{2c}O)_d$, wobei
 $a = 0$ bis 3, $b = 0$ bis 100, $c = 2$ bis 12, $d = 0$ bis 100,die Summe $(b + d) = 1$ bis 200 istund die Reihenfolge der einzelnen Polyoxyalkylensegmente $(C_2H_{4-a}R^2_aO)_b$ und $(C_cH_{2c}O)_d$ beliebig sein kann und insbesondere Blockcopolymere, wie statistische Polymere sowie deren Kombinationen, umfaßt, oder
 $R^6 = O_e-C_hH_{2h}-C_iH_{2i-j}R^9_j$, wobei
 $e = 0$ oder 1, $h = 0$ bis 24, $i = 0$ bis 24, $j = 1$ bis 3,die Summe $(w + e) = 0$ bis 1 istund R^9 jeweils ein zweiwertiger Rest der Formel O, eine Hydroxygruppe, ein Rest der Formel C_hH_{2h} oder ein Rest der Formel $C_kH_{2k-l}(OH)_l$ bedeutet, wobei $k = 0$ bis 24 und $l = 1$ bis 3 ist,
 $R^8 =$ ein Wasserstoffrest oder ein einwertiger organischer Rest ist, wenn y gleich 1 ist, wobei pro Molekül mindestens ein Wasserstoffrest vorhanden sein muß, oder eine OH-Gruppe oder ein einwertiger organischer Rest, wenn $y = 0$, wobei pro Molekül mindestens eine OH-Gruppe vorhanden ist,
 $v = 0$ bis 200, $w = 0$ oder 1, $x = 0$ oder 1, $y = 0$ oder 1, $z = 0$ bis 200und die Summe $(w + x + y) = 1$ bis 3und wenn $z = 0$ ist, R^1 und/oder R^7 gleich

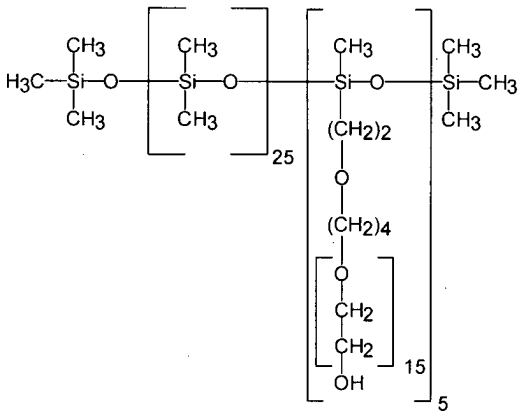
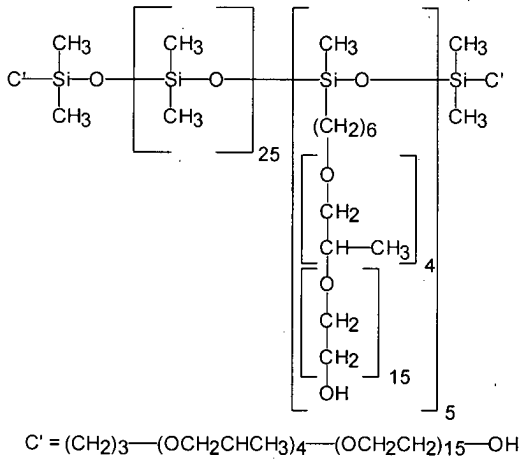
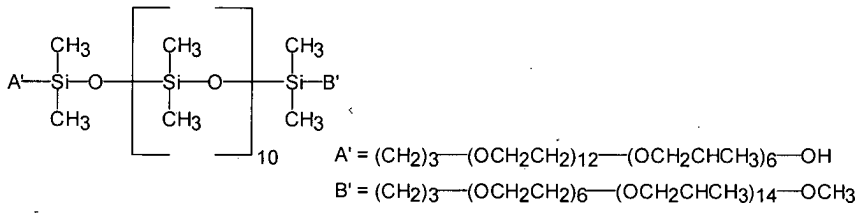
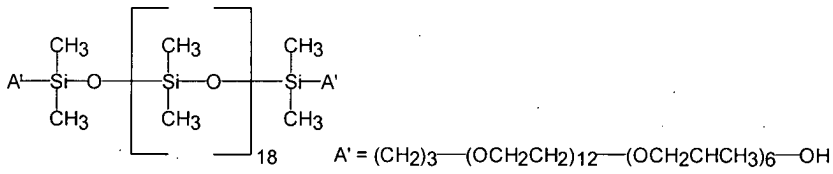
$[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_v-R^8$ ist
 und wenn $x = 0$ dann auch $w = 0$ ist,
 erhalten werden.

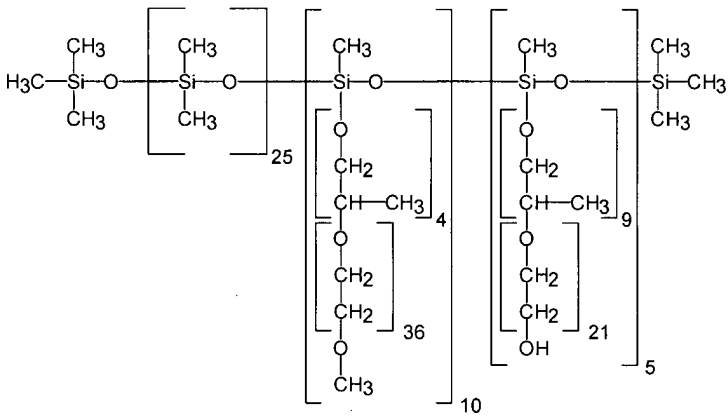
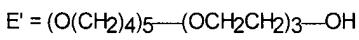
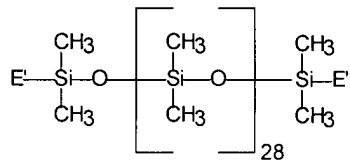
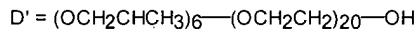
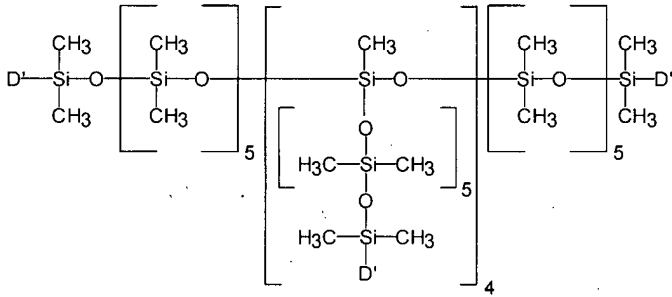
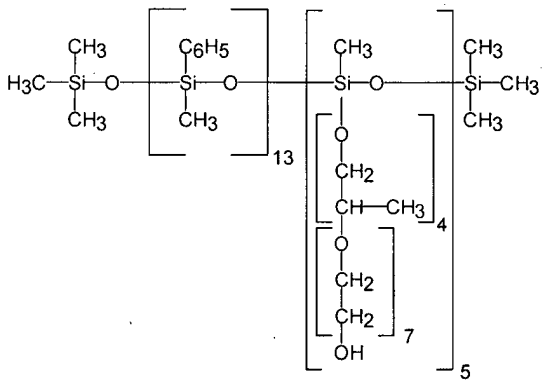
[0020] Es ist dem Fachmann geläufig, daß die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Insbesondere die Werte für die Indices b , d , u , v und z stellen deshalb Mittelwerte dar.

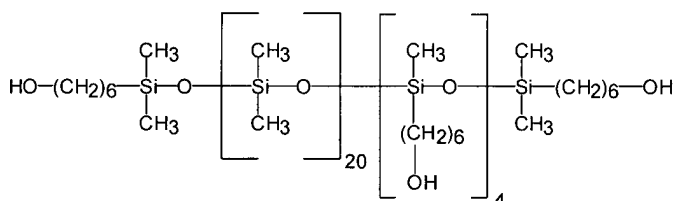
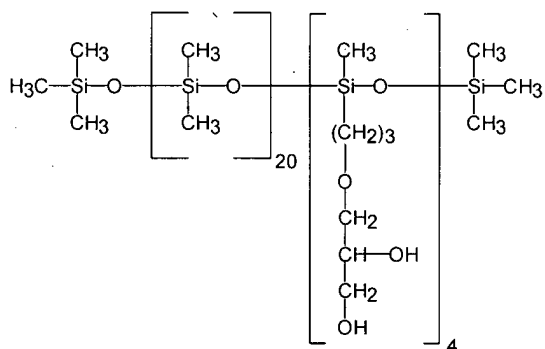
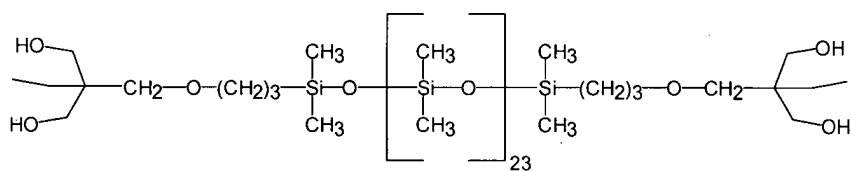
[0021] Beispiele von Siloxanderivaten, die erfindungsgemäß durch enzymatisch katalysierte Ver- oder Umesterung von Acryl- und/oder Methacrylsäure oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern umgesetzt werden können, sind:











[0022] Die enzymatische Ver- oder Umesterung von Acryl- und/oder Methacrylsäure oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern mit den oben genannten Verbindungen bei niedrigen Temperaturen, insbesondere 20 bis 100°C, bevorzugt 40 bis 70°C und milden Bedingungen, ist vorteilhaft aufgrund der helleren Farbe des Produkts, der Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten, die andernfalls zum Beispiel von chemischen Katalysatoren stammen können, der unkomplizierten Entfernung des Enzymkatalysators vom Produkt und der Vermeidung unerwünschter und unkontrollierter radikalischer Polymerisation der Acryl- und/oder Methacryloylverbindungen.

[0023] Die auf diese Weise erhältlichen acryloyl- und/oder methacryloylfunktionellen Siloxanderivate zeichnen sich dadurch aus, dass 5 bis 100% aller ursprünglich vorhandenen Hydroxygruppen zu einem Acryl- und/oder Methacrylsäureester umgesetzt worden sind.

[0024] Die Acrylierung und/oder Methacrylierung verläuft am besten in hohen Ausbeuten mit Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure als Donormoleküle, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder Butylmethacrylat und/oder -acrylat.

[0025] Enzyme, die bevorzugt als Katalysatoren eingesetzt werden können, sind Hydrolasen, insbesondere Esterasen, Lipasen und Proteasen. Ein konkretes Beispiel hierfür ist Novozym® 435. Die Enzyme können in reiner Form oder in immobilisierter Form auf einem Träger, auf dem sie chemisch oder physikalisch gebunden sind, eingesetzt werden. Die Menge des Enzymkatalysators beträgt insbesondere, bezogen auf das eingesetzte modifizierte Siloxan, 0,1 bis 20 Gew.-% vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Die Reaktionszeit hängt von der verwendeten Menge und der Aktivität des Enzymkatalysators ab und beträgt beispielsweise bis zu 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden.

[0026] Um unter einfachen Reaktionsbedingungen schnell zu hohen Umsetzungsgraden zu kommen, ist es vorteilhaft, einen Überschuss von wenigstens 10 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder deren entsprechenden Estern (als Donoren) in der Reaktionsmischung zu verwenden.

[0027] Das Produktionssystem lässt sich entweder durch einen Rührkesselreaktor oder einen Festbettreaktor charakterisieren. Der Rührkesselreaktor kann mit einer Vorrichtung zum Abdestillieren des aus dem Acryl- und/oder Methacrylsäuredonor freigesetzten Alkanols beziehungsweise des aus der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure freigesetzten Wassers ausgestattet sein.

[0028] Die Reaktion wird vorzugsweise durchgeführt bis der gewünschte Umsatz erreicht wird. Eine Reaktionsführung mit gleichzeitiger Destillation wird bevorzugt, weil die Entfernung des Reaktionswassers bzw. Re-

aktionsalkanols zu höheren Umsätzen in kürzeren Reaktionszeiten aufgrund der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts führt.

[0029] Um möglichst hohe Umsetzungsgrade zu erreichen, ist die Entfernung des Reaktionswassers bzw. -alkanols zu empfehlen.

[0030] Nach beendeter Umsetzung kann der Enzymkatalysator durch geeignete Maßnahmen, wie Filtrieren oder Dekantieren, abgetrennt werden und gegebenenfalls mehrmals eingesetzt werden.

[0031] Der Festbettreaktor ist mit immobilisierten Enzymen bestückt, wobei die Reaktionsmischung durch die mit Katalysator gefüllte Säule gepumpt wird. Mit einem auf einem Träger immobilisierten Enzym ist es auch möglich, die Reaktion in einem Wirbelbett durchzuführen.

[0032] Die Reaktionsmischung kann kontinuierlich durch die Säule gepumpt werden, wobei mit der Fließgeschwindigkeit die Verweilzeit und damit der gewünschte Umsatz zu steuern ist. Es ist auch möglich, die Reaktionsmischung im Kreislauf durch die Säule zu pumpen, wobei auch unter Vakuum das Reaktionswasser bzw. -alkanol gleichzeitig abdestilliert werden kann.

[0033] Andere Methoden zur Entfernung des Reaktionswassers bzw. -alkanols können auch verwendet werden, z. B. Absorption oder Pervaporation.

[0034] In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeichnen sich die Organopolysiloxane dadurch aus, dass sie einen Polyetherüberschuss von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% aufweisen. Diese Organopolysiloxane wirken sich besonders positiv auf die rheologischen Eigenschaften der Lacke aus und können ebenfalls nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0035] Die erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide zeichnen sich in einer speziellen Ausführungsform unter anderem dadurch aus, dass sie die Transmission eines UV härtenden Klarlacks, mit einem Brechungsindex von $n_D20 = 1.4000$ bis 1.5000 , enthaltend 5 Gew.-% dieses modifizierten Siliciumdioxids, im Vergleich zu einem identischen UV-Lack enthaltend 5 Gew.-% einer mit einem Polyethylenwachs behandelten Referenz-Siliciumdioxids um mindestens 20% verbessern. Bevorzugt wird die Transmission um mindestens 25%, insbesondere 30% verbessert. Bei dem mit Polyethylenwachs behandelten Referenz-Siliciumdioxid handelt es sich bevorzugt um ACEMATT OK 607, ein Handelsprodukt der Firma Evonik Degussa, mit einer Spezifikation gemäß Produktinformation von 12/02, welche hiermit ausdrücklich in den Inhalt der Beschreibung der vorliegenden Erfindung aufgenommen wird. Als Referenz-Siliciumdioxid können auch Siliciumdioxide, die das gleiche unbehandelte Siliciumdioxid aufweisen und mit einem Polyethylenwachs beschichtet sind, verwendet werden.

[0036] Gemäß der Produktinformation 12/02 weist ACEMATT® OK 607 folgende PC-Daten auf:

Tabelle 1:

Merkmale und Prüfmethode	Einheiten	ACEMATT® OK 607
Trocknungsverlust 2 h bei 105°C in Anl. an DIN EN ISO 787-2	%	6
Glühverlust ¹⁾ 2 h bei 1000°C in Anl. an DIN EN ISO 3262-1	%	13
pH-Wert 5%ig in Wasser in Anl. an DIN EN ISO 787-0	--	6
Sulfat-Gehalt als SO ₄ IR spektroskopisch Degussa Methode	%	1

Teilchengröße Mittelwert (TEM) d50-Wert (Laserbeugung)	µm	2 4.5
Oberflächenbehandlung		organisch
Stampfdichte nicht gesiebt in Anl. an DIN EN ISO 787-11	g/l	115
Dichte in Anl. an DIN EN ISO 787-10	g/cm ³	2.0
Ölzahl in Anl. an DIN EN ISO 787-5	g/100 g	220
SiO ₂ -Gehalt ²⁾ in Anl. an DIN EN ISO 3262-19	%	98

- 1) bezogen auf getrocknete Substanz
2) bezogen auf geglühte Substanz

[0037] Die in Tabelle 1 genannten Werte sind Mittelwerte welche um die natürlichen Produktionsschwankungen bzw. Fehlergrenzen der Meßmethoden variieren können.

[0038] Zum Nachweis der verbesserten Transparenz kann im Prinzip jeder UV-lack mit einem Brechungsindex im o. g. Bereich verwendet werden in den einmal ein erfindungsgemäßes Siliciumdioxid und einmal ein PE-Wachs gecoatetes Siliciumdioxid eingearbeitet wird.

[0039] Die erfindungsgemäß verwendeten Mattierungsmittel können nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem ein getrocknetes Siliciumdioxid oder eine Suspension des Siliciumdioxids oder ein Filterkuchen mit zumindest einem Organopolysiloxan enthaltend zumindest eine Mehrfachbindung in Kontakt gebracht wird.

[0040] Die vorliegende Erfindung umfasst somit sowohl Nass- als auch Trockencoatungsverfahren.

[0041] Ein bevorzugtes Verfahren umfasst zumindest einen der folgenden Schritte:

- Umsetzen einer Alkalisilikatlösung mit einem Säuerungsmittel, bevorzugt unter alkalischen bis schwach sauren Bedingungen,
- optional weitere Zugabe eines Säuerungsmittels zur Einstellung eines pH-Werts von 7 bis 2 unter Erhalt einer Siliciumdioxidsuspension,
- optional Abfiltrieren des ausgefallten Feststoffs und
- optional Trocknung des Feststoffs mittels Langzeittrocknung, z. B. Drehrohtrockner oder Tellerrockner, oder mittels Kurzzeittrocknung, z. B. Sprühtrockner, Spinfashtrockner so, dass das Produkt eine Restfeuchte von kleiner 10% aufweist,
- behandeln des so erhaltenen Siliciumdioxids mit dem Organopolysiloxan.

[0042] In den Schritten a) und b) dieses erfindungsgemäßen Verfahrens wird als wässrige Alkalisilikatlösung bevorzugt Natriumsilikat (Wasserglas) mit einer Dichte von ca. 1.343 kg/l, mit einem Gewichtsanteil von 27,3 SiO₂ und 7,9% Na₂O eingesetzt. Als Säuerungsmittel kann jede Mineralsäure, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure (96 H₂SO₄) oder CO₂, eingesetzt werden.

[0043] In Schritt a)

können die Silikatlösung und das Säuerungsmittel, wie z. B. in DE 31 44 299 beschrieben, unter Rühren miteinander zur Reaktion gebracht werden. Der Inhalt der DE 31 44 299 ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Optional kann die Zugabe des Säuerungsmittels bzw. des Säuerungsmittel zusammen mit Wasserglas in eine Wasser- oder Natriumsilikatvorlage erfolgen. Es sollte vorzugsweise darauf geachtet werden, dass die Fällung unter Einhaltung eines schwach sauren bis alkalischen pH-Werts durchgeführt wird. Der pH-Wert beträgt insbesondere 6–12. Optional kann die Fällung bei konstantem pH-Wert oder konstanter Alkalizahl durchgeführt werden.

[0044] In Schritt b)

wird vorzugsweise durch Zugabe eines Säuerungsmittels, hier insbesondere das bereits zur Fällung eingesetzte Säuerungsmittel, ein pH-Wert im sauren oder neutralen Bereich (pH 7 bis 2) eingestellt.

[0045] In Schritt c)

kann das in der Suspension enthaltene Siliciumdioxid gegebenenfalls nach einer Wartezeit von 0 bis 90 Minuten, bevorzugt 15 bis 60 Minuten, abfiltriert und mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen werden.

[0046] In Schritt d)

wird der Feststoff bevorzugt mittels Kurzzeit Trocknung, z. B. Sprühtrockner, Spinflashtrockner oder Langzeit-trocknung z. B. Drehrohr Trockner oder Teller Trockner so getrocknet, dass das Produkt eine Restfeuchte von kleiner 10 aufweist.

[0047] Die Oberflächenmodifikation Schritt e) kann zu verschiedenen Zeitpunkten im oben beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

[0048] In einer Ausführungsform 1)

des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in die in Schritt b) auf pH 7–2 eingestellte Siliciumdioxidsuspension, 0.5–30 Gew.-% des oberflächenmodifizierenden Organopolysiloxans eingetragen. Die Zugabe erfolgt bevorzugt mit einer Dauer zwischen 1 und 30 Minuten, insbesondere 5 bis 15 Minuten, und wird bevorzugt bei der Reaktionstemperatur der Umsetzung in Schritt a), d. h. insbesondere bei 50 bis 90°C, bevorzugt 50–65°C, durchgeführt. Anschließend wird das oberflächenmodifizierte Siliciumdioxid wie für die Schritte c) und d) beschrieben, abfiltriert und getrocknet.

[0049] In einer Ausführungsform 2)

der vorliegenden Erfindung wird das gemäß den Schritten a) und b) erhaltene Siliciumdioxid wie für Schritt c) beschrieben abfiltriert, gegebenenfalls mit deionisiertem Wasser gewaschen, danach erneut mit Wasser oder Schwefelsäure oder einem Gemisch aus Wasser und Schwefelsäure resuspendiert. Anschließend werden 0.5–30 Gew.-% des oberflächenmodifizierenden Organopolysiloxans in die Suspension gegeben und die so erhaltene Suspension in einen Sprühtrockner gesprüht, so dass die Oberflächenmodifizierung während des Trocknungsvorgangs erfolgt. Daneben ist auch die gleichzeitige Eindüsung von Siliciumdioxidsuspension und Siloxan denkbar. Die Sprühtrocknung erfolgt bei 200–500°C, so, dass das Produkt eine Restfeuchte kleiner 10% aufweist. Der Feststoffgehalt der zu versprühenden Suspension kann bis zu 25 Gew.-% betragen.

[0050] In einer Ausführungsform 3)

des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Siliciumdioxid wie in den Schritten a)–d) beschrieben hergestellt und getrocknet. Anschließend wird das getrocknete Siliciumdioxid mit 0.5–30 Gew.-% des oberflächenmodifizierenden Polymeren versetzt und innig vermischt. Die Zugabe des Polymeren erfolgt innerhalb von 0 bis 120 min, bevorzugt innerhalb von 0 bis 60 min, bes. bevorzugt innerhalb von 0 bis 30 min. Die Mischung wird 0–2 h bei 20–150°C weiter gemischt. Bevorzugt erfolgt die Mischung bei 20–100°C, besonders bevorzugt bei 20–80°C. Der Mischvorgang wird bevorzugt 0–1 h und besonders bevorzugt 0–30 min durchgeführt.

[0051] Optional kann bei Ausführungsform 1) und 2) noch ein Emulgierhilfsmittel wie z. B. LA-S 687 (Firma TEGO GmbH) zugegeben werden. Dies ist insbesondere bei Organosiliciumverbindungen, die nicht wasserlöslich sind, angezeigt.

[0052] Zur Erreichung der gewünschten Partikelverteilung ist es in den Ausführungsformen 1 bis 3 empfehlenswert, dass nach der Trocknung der oberflächenmodifizierten Kieselsäuren eine Vermahlung bevorzugt bei gleichzeitiger Sichtung durchgeführt wird. Diese Vermahlung kann in handelsüblichen Querströmmühlen (z. B. der Firma Alpine, Firma Netzsch-Condux) durchgeführt werden.

[0053] Zur Vermeidung von Oberkorn bzw. Stippen ist es zweckmäßig, nach der Trocknung der oberflächenmodifizierten Fällungskieselsäuren oder nach oder während der Vermahlung in Partikel mit einem Durchmesser über 50 µm, bevorzugt über 30 µm, insbesondere über 20 µm abzutrennen. Dies kann je nach Feinheit des Mattierungsmittels z. B. durch ein entsprechendes Sieb oder eine Sichtereinrichtung, die auch in die Mühle integriert sein kann, erfolgen.

[0054] Neben den zuvor beschriebenen Verfahrensvarianten 1 bis 3 umfasst die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, bei dem die Oberflächenmodifikation in Form einer Mahlcoating durchgeführt wird. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass ein Siliciumdioxid, bevorzugt ein gefälltes Siliciumdioxid oder ein pyrogenes Siliciumdioxid oder ein Semigel oder ein Kieselgel in einer Mahlapparatur, bevorzugt einer Strahlmühle, gleichzeitig vermahlen und oberflächenmodifiziert wird.

[0055] Vorzugsweise wird dazu eine Ovalrohmühle oder eine Spiralstrahlmühle mit statischer Sichtung oder alternativ eine Fließbettgegenstrahlmühle oder eine Dichtbettstrahlmühle, besonders bevorzugt mit einem dynamischen Windsichter, verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird eine Strahlmühle mit integriertem Sichter wie sie in der DE 10 2006 048 850 beschrieben wird verwendet. Dem Fachmann ist bekannt wie eine solche Mühle betrieben und das Coatingmittel eingedüst werden kann.

[0056] Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das Mahlgas einen Druck von ≤ 4 bar(abs) und/oder eine Temperatur von kleiner gleich 180°C , bevorzugt kleiner 100°C aufweist.

[0057] Das Trockencoatingsverfahren hat gegenüber den zuvor beschriebenen Nasscoatingsverfahren insbesondere dann Vorteile, wenn Organopolysiloxane verwendet werden, welche einen 5 bis 50 Gew.-%igen, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%igen, besonders bevorzugt 10 bis 30 gew.-%igen und ganz besonders bevorzugt einen 10–20 Gew.-%igen Überschuss an Polyether aufweisen. Dieser Polyether wird bei den Nasscoatingsverfahren zum großen Teil ausgewaschen. Beim Trockencoatingsverfahren wird der Polyether hingegen weitgehend bis vollständig mit auf dem Siliciumdioxid abgeschieden. Man erhält somit Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften, wo die erfindungsgemäßen Polyether enthaltenden Produkte den Lacken vorteilhafte rheologische Eigenschaften verleihen.

[0058] Als oberflächenmodifizierende Organopolysiloxane können die oben näher beschriebenen Substanzen verwendet werden.

[0059] Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erfolgt die Zugabe der Organopolysiloxane bevorzugt so, dass während der Reaktion des Organopolysiloxans mit dem Siliciumdioxid ein Verhältnis von Organopolysiloxan zu Siliciumdioxid von 0.5 g:100 g bis 30 g:100 g, insbesondere von 2 g:100 g bis 20 g:100 g, speziell 3 g:100 g bis 13 g:100 g eingestellt wird.

[0060] Die Oberflächenmodifikation kann wie zuvor beschrieben vor, während oder nach einer Vermahlung oder Trocknung erfolgen. Das Oberflächenmodifizierungsmittel kann dabei unverdünnt als Reinsubstanz oder in verdünnter Form als wässrige Emulsion zugegeben werden.

[0061] Die Menge und die Art des Organopolysiloxans wird in einer speziellen Ausführungsform so gewählt, dass das modifizierte Siliciumdioxid die Transmission eines UV-Klarlackes, mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4000$ bis $1,5000$, enthaltend 5 Gew.-% dieses modifizierten Siliciumdioxids, im Vergleich zu einem identischen Lack enthaltend 5 Gew.-% einer mit einem Polyethylenwachs behandelten Referenz-Siliciumdioxids, um mindestens 20% verbessert.

[0062] UV härtende Lacke im Sinne der vorliegenden Erfindung gehen nach Bestrahlung mit UV-Licht über eine chemische Reaktion, bevorzugt innerhalb von Sekundenbruchteilen, in einen festen Zustand über. Dabei wird ein fester und trockener Film ausgebildet. Es können alle dem Fachmann bekannten UV-Lacksysteme bzw. Komponenten von UV-Lacksystemen verwendet werden, sofern die oben näher beschriebenen organopolysiloxanmodifizierten Siliciumdioxide als Mattierungsmittel enthalten sind. Beispiele für Literaturstellen in denen entsprechende Zusammensetzungen nachgelesen werden können sind:

Petry V. (20.04.2004): What ist he influence of photoinitiators an matting of UV-cured coatings? Fatipec [Hrsg] (2004)

BASF AG (1999): The hart of coatings – Laromer und Lucirin Rohstoffe für Strahlungshärtung

Meichsner, G. (2003): Grundlagen der UV-Härtung In: Meichsner, G. [Hrsg] (2003) Spezielle Technologie UV-Vorlesungsscript

K. P. Schottenloher: Mattierung von strahlungshärtenden Lacken, Diplomarbeit HS-Esslingen (2004)

[0063] Die UV-härtenden Lacke der vorliegenden Erfindung umfassen reaktive Monomere bzw. Oligomere als Bindemittel. Bevorzugt sind Acrylate oder substituierte Acrylate oder ungesättigte Polyesterharze, bevorzugt werden als Bindemittel Epoxy-, Polyester-, Polyether-, Oligoether- oder Polyurethanacrylate verwendet.

[0064] Als besonders geeignete Acrylpolymeren haben sich auch Copolymeren auf Basis von Acrylat, Methacrylat und/oder alkylsubstituierten Derivaten davon herausgestellt. Diese Acrylpolymeren können also z. B. Copolymeren von Acrylat mit Methacrylat sein oder Copolymeren von Acrylat mit alkylsubstituierten Derivaten von Acrylat oder Methacrylat. Besonders geeignet sind auch Copolymeren von Methylacrylat mit alkylsubstituierten Derivaten des Methacrylats. Ein besonders geeignetes Copolymer ist z. B. eines aus Methylmethacrylat und Methylacrylat (Plex 8671 F, Röhm GmbH). Als Acrylpolymer für die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignen sich selbstverständlich auch Mischungen der zuvor genannten Copolymeren.

[0065] Neben dem Bindemittel und dem Mattierungsmittel können die erfindungsgemäßen UV-Lacke Hilfsstoffe wie z. B. Fotoinitiatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, Pigmente, mikrokristalline Wachse, organische Lösemittel oder Wasser enthalten.

[0066] Fotoinitiatoren bilden bei Belichtung Radikale und induzieren eine Polymerisation. Als Photoinitiator werden im erfindungsgemäßen UV-härtenden Lack vorzugsweise Initiatoren aus der Klasse der α -Hydroxyketone bzw. deren Derivate, vorzugsweise Hydroxycyclohexylphenylketon verwendet. Kommerziell erhältlich sind diese Photoinitiatoren z. B. als Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 2959 oder Darocure 1173, (Ciba Specialty Chemicals, Basel). Für die erfindungsgemäße Zusammensetzung können jedoch auch andere bekannte Photoinitiatoren ausgewählt werden. Zum Beispiel sind auch α -Aminoketone, Acylphosphinoxide und deren jeweiligen Derivate als solche Initiatoren geeignet.

[0067] Die erfindungsgemäße UV-härtende Zusammensetzung kann mindestens ein organisches Lösungsmittel enthalten, wobei als Lösungsmittel zahlreiche für solche Zusammensetzungen üblicherweise bekannten Lösungsmittel in Frage kommen, z. B. Terpene, Alkane, Aromaten, Alkohole, Ketone, Ester, Ether oder Mischungen davon. Bevorzugt Lösungsmittel sind Ethanol, Butylacetat, Isopropanol, Isobutanol, Methoxypropanol, Methyllethylketon, oder Mischungen davon.

[0068] Die Menge des verwendeten Lösungsmittels in der Zusammensetzung kann in den üblichen Grenzen frei variiert werden und wird üblicherweise unter Berücksichtigung der erforderlichen Rheologie und Filmbildung bei der jeweiligen Applikation und den anwendungsspezifischen Abluft- und Trocknungsbedingungen vor der UV-Härtung eingestellt.

[0069] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch mindestens ein Verlaufsadditiv enthalten, beispielsweise Byk 3510, ein polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan, welches vorzugsweise mit einem Gewichtsanteil von bis zu 0,6 bis 1,2 Gew.-% verwendet werden kann.

[0070] Die erfindungsgemäße UV-härtende Zusammensetzung kann auch in Abhängigkeit der jeweiligen Bedingungen während des Beschichtungsvorganges mindestens ein Entschäumeradditiv enthalten. Entschäumer sind in der Regel ionische oder nicht ionische Tenside und können zur Verbesserung der Filmbildung beitragen. Ein beispielhafter Entschäumer ist Byk 088, eine Kombination von schaumzerstörenden Polymeren und Polysiloxanen, welches zur Reduzierung bzw. zur Vermeidung störender Lufteinschlüsse im Beschichtungsmaterial mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt wird.

[0071] Die erfindungsgemäßen UV-Lacke enthalten bevorzugt 3 bis 30 Gew.-% bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-% der organopolysiloxan modifizierten Siliciumdioxide.

[0072] Wie zuvor bereits angedeutet können die in den erfindungsgemäßen UV-Lacken verwendeten und oben näher beschriebenen oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide zur Mattierung unterschiedlicher Lackarten wie z. B., Möbellacke, Malerlacke, Coil Coatings, CN-lacke eingesetzt werden.

[0073] Die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren wurden mit den folgenden Methoden bestimmt:

Bestimmung der Transmission von Lacken

[0074] Die Messung der Transmission erfolgte mit einem UV/Vis-Spektralphotometer Specord 200 der Fa. ANALYTIK JENA GmbH in 1 cm Quarzküvetten bei Raumtemperatur gegen Luft als Referenz. Die Spaltbreite und Schrittweite betrug 2 nm.

[0075] Dazu wird ein UV-Lack mit einem Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4000$ bis 1.5000 vorgelegt und 2.5 g des jeweiligen Mattierungsmittels (oberflächenmodifiziertes Siliciumdioxid) eingearbeitet. Hierbei wird das Mattierungsmittel bei Raumtemperatur mit einem Flügelrührer für 10 Min. bei 2000 Umdrehungen/Min. in 50 g des UV-Lackes dispergiert. Die Dispergierung erfolgte in einem 180 ml PE Mischbecher bei Raumtemperatur. Die Flügeldurchmesser des Rührers betragen 43 mm. Anschließend wird die frisch zubereitete Dispersion in 1 cm Quarzküvetten gefüllt und UV/Vis-Spektren, in Transmission zwischen 190 und 1100 nm registriert.

DBP-Aufnahme

[0076] Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Mass für die Saugfähigkeit des Siliciumdioxids ist, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

Durchführung

[0077] 12.50 g pulverförmiges oder kugelförmiges Siliciumdioxid mit 0–10 Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105°C im Trockenschrank eingestellt) werden in die Kneterkammer (Artikel Nummer 279 061) des Grabender-Absorptometer "E" gegeben. Im Falle von Granulaten wird die Siebfraktion von 3.15 bis 1 mm (Edelstahlsiebe der Fa. Retsch) verwendet (durch sanftes Drücken der Granulate mit einem Kunststoffspatel durch das Sieb mit 3.15 mm Porenweite). Unter ständigem Mischen (Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaukeln 125 U/min) tropft man bei Raumtemperatur durch den „Dosimaten Grabender T 90/50“ Dibutylphthalat mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Mischung. Das Einmischen erfolgt mit nur geringem Kraftbedarf und wird anhand der Digitalanzeige verfolgt. Gegen Ende der Bestimmung wird das Gemisch pastös, was mittels eines steilen Anstieges des Kraftbedarfs angezeigt wird. Bei einer Anzeige von 600 digits (Drehmoment von 0.6 Nm) wird durch einen elektrischen Kontakt sowohl der Knetter als auch die DBP-Dosierung abgeschaltet. Der Synchronmotor für die DBP-Zufuhr ist mit einem digitalen Zählwerk gekoppelt, so dass der Verbrauch an DBP in ml abgelesen werden kann.

Auswertung

[0078] Die DBP-Aufnahme wird in g/100 g angegeben und anhand der folgenden Formel aus dem gemessenen DBP-Verbrauch berechnet. Die Dichte von DBP beträgt bei 20°C typischer Weise 1.047 g/ml.

DBP-Aufnahme in g/100 g = Verbrauch an DBP in ml · Dichte des DBP in g/ml · 100/12.5 g

[0079] Die DBP-Aufnahme ist für das wasserfreie, getrocknete Siliciumdioxid definiert. Bei Verwendung von feuchten Siliciumdioxiden ist der Wert mittels der folgenden Korrekturtabelle zu korrigieren.

[0080] Der Korrekturwert entsprechend dem Wassergehalt wird zu dem experimentell bestimmten DBP-Wert addiert; z. B. würde ein Wassergehalt von 5.8% einen Zuschlag von 33 g/100 g für die DBP-Aufnahme bedeuten.

Tabelle 2: Korrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme – wasserfrei –

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

Bestimmung der Feuchte von Siliciumdioxiden

[0081] Nach dieser Methode werden in Anlehnung an ISO 787-2 die flüchtigen Anteile (im folgenden der Einfachheit halber „Feuchte“ genannt) von Siliciumdioxiden nach 2 ständiger Trocknung bei 105°C bestimmt. Dieser Trocknungsverlust besteht im allgemeinen überwiegend aus Wasserfeuchtigkeit.

Durchführung

[0082] In ein trockenes Wägegglas mit Schliffdeckel (Durchmesser 8 cm, Höhe 3 cm) werden 10 g des pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Siliciumdioxids werden auf 0.1 mg genau eingewogen (Einwaage E). Die Probe wird bei geöffnetem Deckel 2 h bei $105 \pm 2^\circ\text{C}$ in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird das Wägegglas verschlossen und in einem Exsikkatorschrank mit Kieselgel als Trocknungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Auswaage A wird gravimetrisch bestimmt.

[0083] Man bestimmt die Feuchte in gemäß $(E \text{ in g} - A \text{ in g}) \cdot 100\% / E \text{ in g}$.

[0084] Die Messung wird als Doppelbestimmung durchgeführt.

Bestimmung des Glühverlusts:

2 h bei 1000°C nach Trocknung, DIN 55 921/3,4, ISO 3262

Bestimmung des d50

Aggregatgrößenverteilung durch Laserbeugung (Coulter)

Geräte:

Laserbeugungsgerät LS 230, Fa. Coulter
 Ultraschallfinger Bandelin, Typ HD 2200 mit Horn DH 13 G Kühlbad 80 ml
 Eppendorfpipette 5 ml
 Zentrifugenglas, Höhe 7 cm, \varnothing 3 cm
 Petrischale, Höhe 4 cm, \varnothing 7 cm
 Dewar-Gefäß, Höhe 21 cm, \varnothing 4 cm
 Digitales Thermometer, Genauigkeit $\pm 0.1 \text{ K}$
 Chemikalien:
 Ethanol, p. A., Fa. Merck
 Triton X-100, Fa. Merck
 Natriumhexametaphosphat, Fa. Baker

Probenvorbereitung:

[0085] Granulate werden in einen Mörser gegeben und die grobkörnigen Granulatstücke zerdrückt, nicht gemörsert. 1 g ungealtertes Siliciumdioxid (Zeitspanne zur Produktion max. 10 Tage) wird in ein 30 ml Rollrandgläschen eingewogen und mit 20 ml Dispersionslösung (20 g Natriumhexametaphosphat auf 1000 ml mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt) versetzt. Anschließend wird die Probe in ein Kühlbad, welches die starke Erwärmung der Suspension verhindert, gestellt und 1 min mit Ultraschall behandelt (20 W-Leistung, 80 Pulse). Je Kieselsäure werden nacheinander drei Dispersionslösungsmuster hergestellt. Bis die Probenzugabe in das Flüssigkeitsmodul erfolgt, gibt man die Suspension in eine Petrischale mit Magnetrührer, um eventuelle Sedimentation zu verhindern.

Durchführung:

[0086] Vor Beginn der Messung lässt man das Gerät und das Flüssigkeitsmodul mindestens 30 min warmlaufen und spült das Modul (Menüleiste „Steuerung/Spülen“) 10 min. automatisch.

[0087] In der Steuerleiste der Coultersoftware wählt man über dem Menüpunkt „Messungen“ das Dateifenster „Opt. Modell berechnen“ aus und legt die Brechungsindizes fest (Flüssigkeitsbrechungsindex Real = 1.332; Material Brechungsindex Real = 1.46, Imaginär = 0.1).

[0088] In dem Dateifenster „Messzyklus“ stellt man die Leistung der Pumpgeschwindigkeit auf 26% und die Ultraschallleistung auf 3% ein. Die Punkte Ultraschall „während der Probenzugabe „vor jeder Messung“ und „während der Messung“ sind zu aktivieren.

[0089] Zusätzlich wählt man in diesem Dateifenster die folgenden Punkte aus:
 Offsetmessung (1 \times täglich)

Justieren
 Hintergrundmessung
 Messkonz. einstellen
 Probeninfo eingeben
 Messinfo eingeben
 2 Messungen starten
 Autom. Spülen
 Mit PIDS Daten

[0090] Nach Abschluss der Kalibrierung, erfolgt die Probenzugabe. Man fügt so lange dispergierte Kieselsäure zu, bis eine Lichtabsorption von ca. 45% erreicht ist und das Gerät OK meldet.

[0091] Die Messung erfolgt mit dem Fraunhofer Modell, wobei die Standardsoftware des Laserbeugungsgerät LS 230, Fa. Coulter verwendet wurde.

[0092] Von jeder Probenzugabe werden drei Doppelbestimmungen von 60 Sekunden durchgeführt.

[0093] Aus der Rohdatenkurve berechnet die Software auf Basis der Volumenverteilung die Teilchengrößenverteilung.

Bestimmung des C-Gehalts

Geräte:

C-mat 500 der Fa. Ströhlein Instruments
 Analysenwaage
 Porzellanschiffchen mit Deckel
 Pinzette
 Dosierlöffel

Reagenzien

Euro-Analysen-Kontrollprobe 077-2 (Fa. Ströhlein Instruments)
 Sauerstoff

Durchführung

Messung der Kontrollprobe

[0094] Zuerst wird die Kontrollprobe gemessen. Dazu werden auf ein ausgeglühtes, abgekühltes Porzellanschiffchen 0.14–0.18 g auf einer Analysenwaage eingewogen. Beim Bedienen der Starttaste wird das Gewicht übernommen, da die Waage mit dem C-mat gekoppelt ist. Das Schiffchen muß innerhalb von 30 Sekunden in die Mitte des Verbrennungsrohres geschoben werden. Nach Abschluß der Verbrennung wird der Meßwert in Impulse umgewandelt und vom Rechner ausgewertet. Es werden 2 und mehr Bestimmungen durchgeführt. Eventuell muß der Faktor des Gerätes neu eingestellt werden. Der Faktor wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Faktor} = \frac{\text{Sollwert} * \text{Einwaage} * 100}{\text{Impulse}}$$

Messung der Siliciumdioxidproben

[0095] Nach der Ermittlung des Faktors werden die Siliciumdioxidproben gemessen. Dazu werden jeweils 0.04–0.05 g der Kieselsäure in ein Porzellanschiffchen eingewogen und das Porzellanschiffchen mit einem Porzellandeckel abgedeckt. Anschließend werden die Kieselsäureproben analog zur Kontrollprobe vermessen. Bei Abweichungen > 0.005% wird eine dritte und ggf. weitere Messungen durchgeführt und der Durchschnitt errechnet.

Auswertung

[0096] Der Kohlenstoffgehalt wird nach folgender Formel berechnet:

$$\%C = \frac{I * F * 10^{-5}}{E * 1000}$$

[0097] Dabei bedeuten:

- I = Impulse
- F = Faktor
- E = Einwaage in g

Ergebnisangabe

[0098] Das Ergebnis wird in 2 Nachkommastellen in %C abgegeben.

Anmerkung

[0099] Die Handhabung des „C-mat 500“ kann der Bedienungsanleitung der Fa. Ströhlein Instruments entnommen werden.

Bestimmung der Reflektometerwerte

1. Grundlagen

[0100] Die Beeinflussung des Reflektionsvermögens durch gezielte Aufrauung von Lackfilmoberflächen ist die herausragende Eigenschaft von Mattierungskieselsäuren. Der Reflektometerwert ist somit ein wichtiges Kriterium zur Charakterisierung von mattierten Lackfilmen.

2. Prinzip

[0101] Mit dieser Methode werden direkte Aussagen über das Reflektionsvermögens und damit der Glanzcharakteristik der Lackfilmoberflächen getroffen, sowie indirekte Aussagen über den Grad deren Aufrauung.

3. Geräte

[0102] Reflektometer mit Meßgeometrie nach DIN 67530, geprüft nach DIN 67530 (z. B. Haze-gloss, BYK-Instruments).

4. Durchführung

[0103] Voraussetzung für die Messung ist, dass die zu messenden Lackfilmoberflächen plan, sauber und ausgehärtet sind.

[0104] Die Messung ist an mindestens 3 repräsentativen Stellen der Probe durchzuführen. Werden zu große Abweichungen der Einzelmessungen erzielt, sollte in der Regel eine erneute Messung an repräsentativen Stellen erfolgen oder die Anzahl der Einzelmessungen auf > 3 erhöht werden. Am BYK haze-gloss wird im Display die Standardabweichung der Messungen angezeigt. Ist die Standardabweichung $s > 0,5$ ist die Durchführung der o. g. Maßnahmen zu empfehlen.

[0105] Der Mittelwert ist auf 1 Dezimalstelle anzugeben.

5. Anmerkung zur Messgeometrie

[0106] Bei der Charakterisierung von mattierten Lackfilmoberflächen hat es sich bewährt, mit der 60°- und der 85°-Messgeometrie zu messen. In der Abweichung von der DIN 67530 werden deshalb die Reflektometerwerte mattierter Lackfilmoberflächen mit beiden Messgeometrien bestimmt.

[0107] Durch die Ermittlung des sog. Sheens, (d. h. 85°-Reflektometerwert minus 60°-Reflektometerwert) können wichtige Hinweise auf die im Lackfilm vorliegende Teilchenverteilung des Mattierungsmittels gewonnen werden.

[0108] Um den Sheen aussagekräftig ermitteln zu können, sollten die 60°-Reflektometerwerte der ggf. zu vergleichenden Proben Abweichungen von max. + 1,5 Reflektometerwerten aufweisen.

Bestimmung der rheologischen Eigenschaften

1. Grundlagen

[0109] Mattierungsmittel auf Basis von Siliciumdioxiden verändern die rheologischen Eigenschaften von Lacken. Diese Veränderungen können sich im Aufbau von nicht-newton'schen Fließverhalten, wie Fließgrenzen, Strukturviskositäts- und Thixotropieeffekten, ausdrücken. Im Allgemeinen sind diese Effekte mit einem kugelgelagerten Rotationsviskosimeter messbar. Bei ungenügender Präzision des kugelgelagerten Rotationsviskosimeters sind Messungen mit einem luftgelagerten Rotations- bzw. Oszillationsviskosimeter durchzuführen.

2. Geräte

RheolabQC
Messzylinder CC 27
Messzylinder CC 39
Einwegmessbecher
Steuer- und Auswertecomputer

3. Arbeitsvorschrift

3.1 Messsystem

[0110] Das koaxiale Zylinder-Messsystem besteht aus Messkörper, Einwegmessbecher und Messbecherhalter.

[0111] Es stehen 2 verschiedene Messkörper zur Verfügung.

Messzylinder (Drehkörper)	Viskositätsbereich	Füllmenge
CC 27	Mittel- bis hochviskose Lacke	17 ml
CC 39	Niedrig- bis mittelviskose Lacke	65 ml

3.2 Messvorbereitung

[0112] Thermostat einschalten, die Messtemperatur beträgt 23°C. Kühlung des Thermostaten einschalten. Rheolab QC einschalten, der interne Check am Rheolab wird durchgeführt. Rheologiesoftware "RHEOPLUS" am angeschlossenen PC starten. Messkörper im RheolabQC einkuppeln. Über "Messgerät" "Diagnose starten" eine Eigendiagnose der Verbindung PC <-> RheolabQC durchführen. Bei ordnungsgemäßem Zustand erkennt der "Toolmaster" des RheolabQC den verwendeten Messkörper eigenständig, zeigt diesen im Display des RheolabQC an und übergibt die hinterlegten Messsystem-Kenndaten an die Messsoftware. Die benötigte Probenmenge entsprechend des verwendeten Messkörpers blasenfrei in einen entsprechenden Einwegmessbecher einfüllen. Den Einwegmessbecher (mit Mantel) in den Halter schieben, und mit der Überwurfmutter verschrauben. Das Gerät ist bereit zur Messung, welche nach Betriebsanleitung des Gerätes durchgeführt wird.

Messung der Transparenz/Density

[0113] Beim Einsatz von Mattierungsmitteln in transparenten Lacken kann in Abhängigkeit von dem eingesetzten Mattierungsmittel und dem Bindemittelsystem ein mehr oder weniger ausgeprägter Schleier auftreten, der dem transparenten Lackfilm einen bläulichen Unterton verleiht. Deshalb wird dieser Effekt auch Blauschleier genannt. Die analytischen Prüfdaten der Mattierungsmittel lassen keine Rückschlüsse auf diesen Effekt zu. Mit einem Densitometer bzw. einem Farbmessgerät lässt sich dieser Effekt an entsprechend präparierten Mattlacken reproduzierbar messtechnisch erfassen.

[0114] Durch die Applikation von Lackfilmen auf schwarze Glasscheiben wird je nach Ausprägung des Schleiers die Farbtiefe der schwarzen Glasscheibe gemindert. Über die Messung der Density = Farbtiefe durch die Lackschicht kann indirekt eine Aussage über die Ausprägung des Schleiers getroffen werden.

1. Geräte

Farbmessgerät SpectroEye Gretag Macbeth

2. Arbeitsvorschrift

2.1 Kalibrierung

[0115] Das Gerät verfügt über eine Routine zur Eigenkalibrierung. Diese erfolgt unmittelbar nach Einschalten des Gerätes.

2.2 Grundeinstellung

[0116] Im Hauptmenü > Einstellungen > Benutzerbezogen > Standard Messung > Messbedingungen sind folgende Einstellungen zu wählen:

Parameter	Einstellung
Physikalischer Filter	No
Weissbezug	Abs
Lichtart	D65
Beobachtungswinkel	10°
Dichtestandard	DIN

[0117] Im Messfenster > Messfunktion die Funktion "Dichte" auswählen.

[0118] Im Messfenster > Absolut/Differenz die Funktion "Absolut" wechseln.

[0119] Im Messfenster > Grafisch/Numerisch die Funktion "Numerisch" wechseln.

[0120] Im Messfenster > Dichtefilter den Filter "Gelb" anwählen.

[0121] Im Display erscheint Dy für "Dichtemessung mit Gelbfilter". Im Messfenster > Mittelwertbildung kann die automatische Mittelwertbildung mit Vorgabe der Anzahl der Werte eingestellt werden.

[0122] Im Messfenster > Dichtefilter den Gelbfilter anwählen.

2.3 Messung

[0123] Das Gerät im Messfenster mit dem Drehrad auf "Probe" einstellen. Durch Drücken der Messtaste wird die Messung gestartet. Es werden mind. 5 Messungen durchgeführt. Es ist darauf zu achten, dass die Messstellen keine Schädigungen, wie Krater, Einschlüsse, Kratzer, Luftblasen etc. aufweisen. Die größte zulässige Abweichung zwischen dem niedrigsten und höchsten Wert darf $D = 0,05$ betragen. Aus den ermittelten Messdaten ist ein Mittelwert (sofern nicht automatisch aktiviert) zu bilden.

[0124] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung und sollen deren Schutzzumfang, wie in den Patentansprüchen dargelegt, nicht einschränken.

Beispiel 1:

[0125] In einer AFG 200 Aeroplex-Fließbett-Gegenstrahlmühle der Fa. Hosokawa Alpine AG wurde die gefällte Kieselsäure ACEMATT® HK400 der Firma Evonik Degussa GmbH bei einer Mahllufttemperatur von 76°C (Mahlkammerinnenraum-Temperatur = 60°C) und einem Druck von 0,4 bar (abs) vermahlen und mit dem Silikonpolyetheracrylat Tego® Rad 2300 der Firma Evonik Goldschmidt GmbH belegt. Dabei wird das Coatingmittel über eine Zweistoffdüse, welche sich in der gleichen Ebene befindet wie die Mahldüsen (3

Mahldüsen im Abstand von 120° und zwischen zwei dieser Mahldüsen die Zweistoffdüse im Abstand von 60°), in die Mühle eingedüst. Die Menge des Silikonpolyetheracrylats wird so berechnet, dass sich bezogen auf das Gesamtgewicht des Endprodukts ein Kohlenstoffgehalt von 3,2 Gew.-% einstellt. Das Produkt weist einen d_{50} -Wert von 4,7 µm auf.

Vergleichsbeispiel 1:

[0126] Entspricht Beispiel 1 der DE 10 2004 029 069, d. h. einer Mattierungsmittelkieselsäure welche mit einem Polyorganosiloxan ohne Mehrfachbindung belegt wurde.

Vergleichsbeispiel 2:

[0127] Hierbei handelt es sich um das kommerziell erhältliche Produkte Gasil UV 70 C der Firma PQ-Corporation, ein speziell für UV-Lacke entwickeltes und vertriebenes Mattierungsmittel.

Beispiel 2

[0128] Es wurde wie folgt ein mit den o. g. Mattierungsmitteln mattierter UV-Lack hergestellt:

Rezeptur

Pos	Rohstoff	Gehalt	Hersteller	Menge
1	Laromer LR 8889	Lieferform	BASF	77,70
2	HDDA	Lieferform	BASF	19,40
3	Irgacure 184	Lieferform	Ciba	2,50
4	Irgacure 819	Lieferform	Ciba	0,40
	Gesamt			100,00

[0129] Die einzelnen Rohstoffe werden in der o. g. Reihenfolge schrittweise eingewogen und mittels einem Labordissolver homogenisiert. Eine Homogenisierung muss jeweils nach den Positionen 3 und 4 erfolgen. Nach Position 4 wird der Basisklarlack bis zum völligen Lösen aller Feststoffkomponenten gerührt.

Herstellung des mattierten Klarlackes:

[0130] Vor Verwendung wird der glänzende Basislack mit dem Flügelrührer bei 2000 U/min homogenisiert. In 100 Gew.-Tln. dieses Basislackes werden die zu untersuchenden Mattierungsmittel

- mit gleicher Einwaage (um Unterschiede in den Reflektometerwerten des applizierten mattierten Lackes darzustellen),
- mit verschiedenen Einwaagen (um bei 15 µm Trockenfilmstärke den gleichen Reflektometerwert zu erhalten)
- mit verschiedenen Einwaagen (um bei gleicher Viskosität die die erzielbaren Reflektometerwerte zu bestimmen)

gegen die entsprechenden Standardmuster geprüft. Nach sorgfältiger Einarbeitung mit Hilfe eines Spatels wird das Mattierungsmittel in einem 350 ml PE-Becher mit einem Flügelrührer 10 Minuten bei 2000 U/min. dispergiert.

Verarbeitung und Prüfung des hergestellten Mattlackes:

[0131] Nach der Dispergierung der Mattierungsmittel erfolgt die Applikation mit Spiralrakeln der Größe 20 µm, 40 µm, 60 µm und 80 µm auf BYK Prüfkarten 2854. Es sollte immer eine Doppelbestimmung erfolgen. Nach der Applikation erfolgt die Aushärtung der Lackfilme in einer UV-Anlage der Fa. IST Metz GmbH. Dabei ist darauf zu achten, dass die Hg-Lampe mit einer Leistung von 100% gewählt wurde und die Bandgeschwindigkeit 2 m/min beträgt. Die Bestimmung des Reflektometerwertes und der Density kann sofort erfolgen, die Bestimmung der Viskosität des flüssigen Lackes mit Hilfe des Rheolabs QC erst am nächsten Tag.

[0132] Die Ergebnisse der Untersuchungen finden sich in den nachfolgenden Tabellen 3 und 4:

Tabelle 3: Test der Glanzeigenschaften der UV-Lacke

Applikation Spiralarakel auf Byk-Prüfkarten 2854 UV-Trocknung 1x2 m/min, Hg-Lampe 200 W/cm	20µm		40µm		60µm		80µm	
	Reflektometerwert 60°	Reflektometerwert 85°	Reflektometerwert 60°	Reflektometerwert 85°	Reflektometerwert 60°	Reflektometerwert 85°	Reflektometerwert 60°	Reflektometerwert 85°
Dispergierung: 10 min Flügelrührer, 45 mm, 2000 U/min PE - Becher 350 ml		Δ		Δ		Δ		Δ
	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°
Beispiel 1	13,4	67,3	53,9	10,4	60,2	49,8	9,4	57,6
Vergleichsbeispiel 1	15,5	70,8	55,3	12,3	65,1	52,8	10,0	60,7
Vergleichsbeispiel 2	18,6	67,2	48,6	17,3	66,4	49,1	14,9	63,4
Density / Transparenz								
Beispiel 1								1,62
Vergleichsbeispiel 2								1,57
Vergleichsbeispiel 1								1,58

Wie man Tabelle 3 entnehmen kann zeigt das erfindungsgemäße Produkt insbesondere bei dünnen Schichtdicken deutliche bessere Mattierungseigenschaften. Zudem zeigt es eine höhere Transparenz bei gleicher Einwage wie die Vergleichsbeispiele.

Tabelle 4: Test der rheologischen Eigenschaften der UV-Lacke

Rheolab QC	Konz. MM g / 100g Lack	D = 1	D = 10	D = 25	D = 100	D = 250	D = 1000
Beispiel 1	13,0g	1420	419	328	277	260	245
Vergleichsbeispiel 1	15,0g	1820	805	701	613	570	483
Vergleichsbeispiel 2	13,0g	8260	1040	541	280	218	180

Aus Tabelle 4 wird deutlich, dass das erfindungsgemäße Produkt deutliche Vorteile in der Rheologie aufweist und deutlich geringer in der Strukturviskosität ist. Dies ist ein gravierender Vorteil bei der Verarbeitung derartiger Lacke im großtechnischen Verarbeitungsprozess.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 3144299 [0043, 0043]
- DE 102006048850 [0055]
- DE 102004029069 [0126]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Ullmanns Encyclopedia of Chemistry, 5. Auflage, Vol. 23 [0013]
- DIN EN ISO 787-2 [0036]
- DIN EN ISO 3262-1 [0036]
- DIN EN ISO 787-0 [0036]
- DIN EN ISO 787-11 [0036]
- DIN EN ISO 787-10 [0036]
- DIN EN ISO 787-5 [0036]
- DIN EN ISO 3262-19 [0036]
- Petry V. (20.04.2004): What ist he influence of photoinitiators an matting of UV-cured coatings? Fatiepec [Hrsg] (2004) [0062]
- BASF AG (1999): The hart of coatings – Laromer und Lucirin Rohstoffe für Strahlungshärtung [0062]
- Meichsner, G. (2003): Grundlagen der UV-Härtung In: Meichsner, G. [Hrsg] (2003) Spezielle Technologie UV-Vorlesungsscript [0062]
- K. P. Schottenloher: Mattierung von strahlungshärtenden Lacken, Diplomarbeit HS-Esslingen (2004) [0062]
- Norm DIN 53601 [0076]
- ISO 787-2 [0081]
- DIN 55 921/3,4 [0084]
- ISO 3262 [0084]
- DIN 67530 [0102]
- DIN 67530 [0102]
- DIN 67530 [0106]

Patentansprüche

1. UV-Lack, **dadurch gekennzeichnet**, dass er zumindest ein oberflächenmodifiziertes Siliciumdioxid umfasst, wobei zumindest Teile der Siliciumdioxidpartikel mit zumindest einem Organopolysiloxan belegt sind und dass zumindest ein Organopolysiloxan zumindest eine Mehrfachbindung enthält.
2. UV-Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siliciumdioxid um eine gefällte Kieselsäure oder eine pyrogene Kieselsäure oder ein Semigel oder ein Kieselgel, bevorzugt eine gefällte Kieselsäure handelt.
3. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das oberflächenmodifizierte Siliciumdioxid zumindest einen der nachfolgenden physikalisch-chemischen Parameter aufweist:
d₅₀: 1–50 µm, bevorzugt 1–40 µm, besonders bevorzugt 1–30 µm, speziell bevorzugt 2–20 µm und ganz speziell bevorzugt 3–15 µm
DBP: 100–600 g/100 g, bevorzugt 150–500 g/100 g, besonders bevorzugt 200–450 g/100 g und speziell bevorzugt 250–400 g/100 g
C-Gehalt: 1–20 Gew.-%, bevorzugt 1–10 Gew.-% und besonders bevorzugt 2–8 gew.-%
4. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das oberflächenmodifizierte Siliciumdioxid die Transmission eines UV-Lacks, mit einem Brechungsindex von n_D20 = 1.4000 bis 1.5000, enthaltend 5 Gew.-% dieses modifizierten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxids, im Vergleich zu einem identischen Lack enthaltend 5 Gew.-% einer mit einem Polyethylenwachs behandelten Referenz-Siliciumdioxids, um mindestens 20% verbessert.
5. UV-Lack nach Anspruche 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Referenz-Siliciumdioxids um ACEMATT® OK 607 handelt.
6. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Organopolysiloxan zumindest eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung und/oder zumindest eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindung enthält.
7. UV-Lack nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Organopolysiloxanen um Silikonpolyetheracrylat-Polymere und/oder Silikonpolyethermethacrylat-Polymere, bevorzugt um Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester von hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder polyalkylenmodifizierten Siloxanen handelt.
8. UV-Lack nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysiloxan einen Überschuss an Polyether von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% aufweist.
9. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das es sich um einen Klarlack oder einen pigmentierten Lack handelt.
10. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Bindemittel auf Basis reaktiver Monomere bzw. Oligomere, bevorzugt von Acrylaten oder substituierten Acrylaten, besonders bevorzugt Epoxy-, Polyester-, Polyether-, Oligoether- oder Polyurethanacrylate umfasst.
11. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass er 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-% des organopolysiloxan modifizierten Siliciumdioxids und/oder zumindest eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fotoinitiatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, Pigmente, mikrokristalline Wachse, organische Lösemittel und Wasser, umfasst.
12. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Siliciumdioxiden gemäß Definition in einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein getrocknetes Siliciumdioxid oder eine Suspension des Siliciumdioxids oder ein Filterkuchen mit zumindest einem Organopolysiloxan enthaltend zumindest eine Mehrfachbindung in Kontakt gebracht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,

dass es zumindest einen der folgenden Schritte umfasst:

- a) Umsetzen einer Alkalisilikatlösung mit einem Säuerungsmittel, bevorzugt unter alkalischen bis schwach sauren Bedingungen,
- b) weitere Zugabe eines Säuerungsmittels zur Einstellung eines pH-Werts von 7 bis 2 unter Erhalt einer Siliciumdioxidsuspension,
- c) Abfiltrieren des ausgefällten Feststoffs und
- d) Trocknung des Feststoffs mittels Langzeittrocknung, z. B. Drehrohtrockner oder Tellerrockner, oder mittels Kurzzeittrocknung, z. B. Sprühtrockner, Spinflashtrockner so, dass das Produkt eine Restfeuchte von kleiner 10% aufweist,
- e) behandeln des so erhaltenen Siliciumdioxids mit zumindest einem Organopolysiloxan enthaltend zumindest eine Mehrfachbindung.

14. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass 0.5–30 Gew.-% eines oberflächenmodifizierenden Polysiloxans gemäß einem der Ansprüche 6–8 zugegeben werden.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das gemäß Schritt c) abfiltrierte und gegebenenfalls mit deionisiertem Wasser gewaschene Siliciumdioxid mit Wasser oder Schwefelsäure oder einem Gemisch aus Wasser und Schwefelsäure resuspendiert und anschließend das oberflächenmodifizierende Organopolysiloxan gemäß einem der Ansprüche 6–8 in die Suspension gegeben und die so erhaltene Suspension getrocknet, bevorzugt sprühgetrocknet wird, besonders bevorzugt so, dass das Produkt eine Restfeuchte kleiner 10 Gew.-% aufweist.

16. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxid nach Schritt d) mit einem oberflächenmodifizierenden Organopolysiloxan gemäß einem der Ansprüche 6–8 versetzt und innig vermischt wird, bevorzugt für eine Dauer von 0 bis 120 Minuten.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure und das Organopolysiloxan 0–2 h weiter gemischt und/oder bei 20 bis 150°C getempert werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Trocknung des oberflächenmodifizierten Siliciumdioxid eine Vermahlung durchgeführt und/oder Partikel mit einem Durchmesser über 50 µm abgetrennt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein Siliciumdioxid, bevorzugt ein gefälltes Siliciumdioxid oder ein pyrogenes Siliciumdioxid oder ein Semigel oder ein Kieselgel in einer Mahlapparatur, bevorzugt einer Strahlmühle, gleichzeitig vermahlen und oberflächenmodifiziert wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Mahlgas einen Druck von ≤ 4 bar(abs) und/oder eine Temperatur von kleiner gleich 180°C, bevorzugt kleiner 100°C aufweist.

21. Verfahren zur Herstellung ein UV-Lacks, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Verfahrensschritt gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20 umfasst.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass ein organopolysiloxan modifiziertes Siliciumdioxid gemäß Definition in einem der Ansprüche 1 bis 8 bzw. hergestellt nach einem der Ansprüche 12 bis 20 in eine UV-Lackzusammensetzung eingearbeitet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen