



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679771 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200880016084. 0 EP 0637616 A, 1995. 02. 08, 说明书第 3 页第 15 行至第 9 页最后 1 行.
(22) 申请日 2008. 05. 06 US 3837878 A, 1974. 09. 24,
(30) 优先权数据 EP 1316589 A2, 2003. 06. 04,
102007024097. 1 2007. 05. 22 DE US 06316050 B, 2001. 11. 13, 说明书第 2 栏
(85) PCT 申请进入国家阶段日 第 4 行至第 4 栏第 30 行, 实施例 1-3.
2009. 11. 13 EP 1316589 A2, 2003. 06. 04,
(86) PCT 申请的申请数据 US 2938009 A, 1960. 05. 24,
PCT/EP2008/055551 2008. 05. 06 US 2803617 A, 1957. 08. 20,
(87) PCT 申请的公布数据 王箴. 硅橡胶胶粘剂. 《化学化工辞典 (第
W02008/141921 EN 2008. 11. 27 四版)》. 化学工业出版社, 2002, 第 339 页.
(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司 审查员 朱峰
地址 德国埃森
(72) 发明人 J·迈尔 M·肖尔茨
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 于辉
(51) Int. Cl.
C09C 1/30 (2006. 01)
C09J 1/00 (2006. 01)
(56) 对比文件
CN 1930249 A, 2007. 03. 14, 说明书第 4 页第 2
段至第 5 页倒数第 2 段, 第 11 页第 2 段. 权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

二氧化硅

(57) 摘要

本发明提供了结构上改性的热解法制备的二氧化硅, 其是通过热解法二氧化硅和 $-[O-Si(R)_2]_n-$ 类型的环状聚硅氧烷反应, 然后对所得的硅烷化的二氧化硅进行结构改性而得到的, 其中 R 是 C1-C6 烷基基团, 并且 n 是 3-9。本发明进一步提供了包含结构上改性的热解法制备的二氧化硅的粘合剂。

1. 结构上改性的热解法制备的二氧化硅,其通过使热解法二氧化硅和 $-[O-Si(R_2)]_n-$ 类型的环状聚硅氧烷反应,然后对得到的硅烷化的二氧化硅进行结构改性而获得,其中 R 是 C1-C6 的烷基基团,并且 n 是 3-9,其特征在于:通过在球磨机内研磨完成所述结构改性,并且所述二氧化硅具有以下性质:

BET 比表面积 $[m^2/g]$ 110 - 280,

拍实密度 $[g/l]$ 110 - 290,

干燥损失 $[%]$ 0.01 - 2,

烧失量 $[%]$ 0.1 - 4.0,

pH3 - 7,

碳含量 $[%]$ 0.5 - 4.

2. 如权利要求 1 所述的结构上改性的热解法制备的二氧化硅,其特征在于:R 是甲基或乙基,并且 n 是 3、4 或 5。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的结构上改性的热解法制备的二氧化硅,其特征在于:在硅烷化的二氧化硅的表面上,二甲基甲硅烷基基团和单甲基甲硅烷基基团的比例是 100:0-50:50。

4. 如权利要求 3 所述的结构上改性的热解法制备的二氧化硅,其中在硅烷化的二氧化硅的表面上,二甲基甲硅烷基基团和单甲基甲硅烷基基团的比例是 100:0-70:30。

5. 粘合剂,其包含如权利要求 1-4 中任一项所述的结构上改性的热解法制备的二氧化硅。

6. 如权利要求 5 所述的粘合剂,其特征在于:所述粘合剂包含 1 重量 %-40 重量 % 的如权利要求 1-4 中任一项所述的结构上改性的热解法制备的二氧化硅。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的粘合剂,其特征在于:所述粘合剂包含作为其基础聚合物的化合物,所述化合物选自环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯、硅烷封端的聚合物、乙烯基酯树脂、丙烯酸酯类、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯基醚类、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚乙酸乙烯酯类、聚苯乙烯、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、聚硫化物、聚乙烯、聚丙烯、氟化烃、聚酰胺类、饱和聚酯和共聚酯、酚醛树脂、甲酚-间苯二酚-甲醛树脂、脲-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、聚酰亚胺类、聚苯并咪唑类、聚砜类或它们的混合物。

8. 如权利要求 5 所述的粘合剂,其特征在于:所述粘合剂包含在基于环氧树脂的流延化合物中的所述结构上改性的热解法制备的二氧化硅,所述化合物混合入所述粘合剂中。

9. 如权利要求 5 所述的粘合剂,其特征在于:进一步地包含溶剂、水、填充物、触变剂、助粘剂、染料糊、催化剂和 / 或老化抑制剂。

10. 如权利要求 5 所述的粘合剂,其特征在于:所述粘合剂用作流延化合物,用于电器或电子工业中的涂层。

11. 如权利要求 1-4 中任一项所述的结构上改性的硅烷化的热解法制备的二氧化硅在粘合剂中的用途。

二氧化硅

技术领域

[0001] 本发明提供了用环状聚硅氧烷进行硅烷化的结构上改性的（火成）热解法二氧化硅。本发明进一步提供了包含这些二氧化硅的粘合剂。

背景技术

[0002] 硅烷化的二氧化硅是已知的现有技术。例如，在 DE 102 39 424 A1 或者在 DE 10 2004 010 756 A1 中，描述了硅烷化的二氧化硅。

[0003] 从现有技术还可知用环状聚硅氧烷例如八甲基环四硅氧烷（GB-A887, 257、GB-A 932, 753、US 2, 803, 617 A）处理细粒状的氧化物。

[0004] 迄今已知的方法具有的缺点是环状聚硅氧烷没有完全地连接至氧化物的表面。而且，在现有技术中描述的二氧化硅不是结构上改性的。

发明内容

[0005] 因此，本发明的第一个目的是提供结构上改性的硅烷化的二氧化硅，当它被环状聚硅氧烷硅烷化时，其尽可能完全地将甲硅烷基基团结合至二氧化硅的表面。

[0006] 而且，所述的硅烷化的二氧化硅是额外地结构上改性的。和传统的二氧化硅相比，这些结构上改性的二氧化硅的优越之处在于它们可以更有效地加入粘合剂中，并因此有助于改进粘合剂的流变学性质。

[0007] 因此，本发明另外的技术目的是提供结构上改性的热解法制备的硅烷化的二氧化硅，它可以以相当大的量加入粘合剂中，用来改进流变学性质，而不发生粘合剂的稠化，此后粘合剂还仍然是可加工的。

[0008] 借助结构上改性的热解法制备的二氧化硅，达到本发明的技术目的，所述二氧化硅是通过使热解法二氧化硅和 $-[O-Si(R_2)]_n-$ 类型的环状聚硅氧烷反应，和随后对所得的硅烷化的二氧化硅进行结构上的改性而获得的，其中 R 是 C1-C6 的烷基基团，并且 n 是 3-9。

[0009] 在一个优选的实施方案中， $-[O-Si(R_2)]_n-$ 类型的环状聚硅氧烷的特征在于通式中的 n 是 3、4 或 5。特别优选，R 是甲基或乙基基团，并且 n 是 3、4 或 5。非常优选使用的聚硅氧烷是那些其中 n 是 3、4 或 5 并且 R 是甲基基团的聚硅氧烷。非常特别优选使用八甲基环四硅氧烷 (D4)。

[0010] 在进一步优选的实施方案中，在硅烷化的二氧化硅的表面上，二甲基甲硅烷基基团和单甲基甲硅烷基基团的比率是 100 : 0-50 : 50，优选地，100 : 0-70 : 30。

[0011] 通过在适当时首先用水，随后用表面改性剂喷雾二氧化硅，可以进行表面改性。还可以相反的顺序，或者同时使用水和表面改性剂进行喷雾。使用的水可以用酸例如盐酸酸化至 pH 1-6。使用的水可以用碱例如氨碱化至 pH 8-14。如果使用两种或多种表面改性剂，可以独立地连续地，或者作为混合物同时施用它们。

[0012] 表面改性剂或改性剂可以是在适当溶剂中的溶液。当喷雾结束时，可以继续混合 5-30 分钟。

[0013] 在后续的混合结束后,可能插入老化期。

[0014] 然后,在温度 20–600°C,在 0.1–6 小时的时间段内热处理此混合物。可以在惰性气体例如氮气下进行热处理。

[0015] 还可以在不同温度下的多阶段进行温度处理。可以使用单流体喷嘴、双流体喷嘴或超声喷嘴施加表面改性剂或者改性剂。

[0016] 在可加热的搅拌器和配有喷雾装置的干燥器中,可以连续地或分批地进行表面改性。适合的仪器可以是例如,犁铧搅拌器 (ploughshare mixer)、板式干燥器 (plate dryer)、流化床干燥器或沸腾床干燥器 (fluid-bed dryer)。

[0017] 作为二氧化硅,可以使用所有热解法制备的二氧化硅。从 Ullmann's **Encyklopädie der technischen Chemie**,第 4 版,21 卷,462 页得知热解法制备的二氧化硅(火成二氧化硅)。根据表 1,优选地,可以使用的二氧化硅不仅是脱酸化形式,而且是非脱酸化形式。

[0018] 本发明的二氧化硅优选地具有二甲基甲硅烷基基团和单甲基甲硅烷基基团的比例为 100 : 0 至 50 : 50,更优选地为 100 : 0 至 70 : 30。

[0019] 借助于 Si-29 固相 NMR 光谱法测定二甲基甲硅烷基基团和单甲基甲硅烷基基团的比例。

[0020] 对于二甲基甲硅烷基基团和单甲基甲硅烷基基团的比例的调节,在疏水化步骤中的温度范围是重要的。

[0021] 在温度 350°C–450°C,处理具有亲水表面积 200m²/g 的热解法二氧化硅,得到在二氧化硅表面上具有 100%二甲基甲硅烷基基团的产物。如果将温度升高到 550°C–600°C,则单甲基甲硅烷基部分增至约 30%。因此二甲基甲硅烷基基团和单甲基甲硅烷基基团的比例为 70 : 30。

[0022] 通过使用热解法制备的二氧化硅为原料可以制备所述二氧化硅,在具有水解和/或氧化作用的蒸气或气体的存在下,通过热分解蒸气态的硅的挥发性化合物得到所述的热解法制备的二氧化硅。这些二氧化硅在它们的表面上具有游离 OH 基团,使其和适当的疏水剂反应。这在流化床内进行,直至它们具有二甲基甲硅烷基和单甲基甲硅烷基基团的比例为 100 : 0–50 : 50,优选地 100 : 0–70 : 30;紧随着它的制备之后,将仍然呈酸性的二氧化硅以最大的均匀性和预汽化的疏水剂混合,并且在无氧的条件下,在流化床内,以连续运行的方式,在温度约 200–约 800°C,优选地约 400–约 600°C,用少量的水蒸气,适当的情况下,用惰性气体一起处理。然后,在适当的情况下,脱酸化并干燥固体反应产物;在低于约 200°C 进行冷却之前,明智地避免与氧气的接触。使用的疏水剂是非卤代的环硅氧烷、单环甲基–二甲基–环硅氧烷混合物 D3–D9,优选地,八甲基环四硅氧烷 (D4)。

[0023] 所述聚二甲基环硅氧烷 D3–D9 是已知的通用实验式 $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n$ 的化合物,其中 n 可以是 3–9。在 Ullmann's **Encyklopädie der technischen Chemie** (1982),21 卷,515 页,以及在 W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone* (1968),Verlag Chemie,237 页中,提出了该术语。

[0024] 作为亲水性原料,优选使用从 SiCl_4 通过火焰水解热解法制备的,并且具有 BET 表面积 20–400m²/g,优选地 50–380m²/g 的二氧化硅。在适当的情况下,这些二氧化硅在脱水过程中可以被蒸气处理。

[0025] 在本发明的一个实施方案中,可以将和八甲基环四硅氧烷 (D4) 混合的二氧化硅

与载体介质一起供应至流化床,并且,优选地在已通过稳流区 (calming zone) 后,连续地从上部剥离。而且,可以在内部加热的流化床中进行此处理。可以部分地以蒸气和 / 或以热惰性气体的形式提供需要的热量。以本身已知的方式,蒸气和 / 或惰性气体可以同时用于气力输送反应物。

[0026] 在本发明的方法中,在疏水化步骤期间,通过温度范围可以控制在疏水化的热解法制备的二氧化硅上的二甲基甲硅烷基和单甲基甲硅烷基基团的比例。

[0027] 在本发明的一个优选的实施方案中,温度可以在 500-600°C 范围内变化,并且可以观察到停留时间为 0.5h±0.2h。

[0028] 可以采用蒸气的形式提供优选使用的八甲基环四硅氧烷 (D4) 疏水剂。

[0029] 在温度 250-350 °C, 停留时间 0.5h±0.2h 下,在下游,后备逆流流化床内,可以除去仍然附着的任何盐酸和任何过量的疏水剂。通过产物排出阀的节流达到回流 (backing-up) 和流体脱酸化床的填充程度。通过调节位于流化床排出口的排出阀可以使流化床顶部和底部之间形成的压力差 (由流体静压力形成) 保持在 20-40mm 水柱。

[0030] 可以按照逆流方法或者更明智地通过并流方法进行此步骤。流化床的尺寸可以使二氧化硅和疏水剂的流化悬浮物连续地向上游移动并且能够连续地从空间的上部流走,优选地在通过稳流区之后。

[0031] 有利地,通过改变疏水流化床内的温度,可以选择性地设定所得产物的二甲基甲硅烷基 - 单甲基甲硅烷基比例。

[0032] 在流化床的上部,可以释放出尚未化学结合至二氧化硅表面的过量的疏水剂。

[0033] 在此方法中,还可以在联合使用的仪器中进行疏水化和脱酸化。在那种情况下,此仪器可以具有这样的设计以便于在并流 (内套管) 内可以进行疏水化并且在逆流 (外套管) 内可进行脱酸化。

[0034] 本方法可以有利地紧随热解法氧化物的制备过程之后进行。在本发明的连续方法中,如果疏水化在非脱酸的热解法制备的二氧化硅上进行,则无需加入在氢化硅烷化反应中典型地用作催化剂的酸或碱。

[0035] 通过将制备二氧化硅的加工步骤和直接连接甲硅烷基化的反应 (疏水化) 结合,可以得到产物和极少量的酸性副产物。

[0036] 因为没有酸性副产物例如 HCl 形成,按照勒夏特列原理,还抑制了游离硅烷醇基和非卤化硅氧烷的反应。与已知的方法相比,由此产生的更快速、优化的反应速率还便于高表面积的热解法制备的二氧化硅的疏水化。

[0037] 下表 1 显示了用作和环状聚硅氧烷进行硅烷化的作为起始物质的热解法二氧化硅的特性。

[0038]

表 1: 硅烷化之前的热解法二氧化硅的特性

	Aerosil 90	Aerosil 130	Aerosil 150	Aerosil 200	Aerosil 300	Aerosil 380	Aerosil OX 50	Aerosil TT 600
对水的倾向性	亲水性							
外观	疏松的白色粉末							
BET 表面积 ¹⁾ m ² /g	90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15	200 ± 50
平均初级粒径 nm	20	16	14	12	7	7	40	40
拍实密度 ²⁾								
常规产物 g/l	约 80	约 50	约 50	约 50	约 50	约 50	约 130	约 60
压实的产物 g/l (后缀“V”)	-	约 120	约 120	约 120	约 120	约 120	-	-
干燥损失 ³⁾								
(在 105°C 2 小时) % 离开供应厂时	< 1.0	< 1.5	< 0.5 ¹⁰⁾	< 1.5	< 1.5	< 2.0	< 1.5	< 2.5
烧失量 ⁴⁾ % (在 1000°C 2 小时)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 2.5	< 1	< 2.5
pH ⁵⁾ (在 4% 的含水分散体中)	3.6-4.5	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.8-4.8	3.6-4.5
SiO ₂ ⁶⁾ %	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8
Al ₂ O ₃ ⁸⁾ %	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.08	< 0.05
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾ %	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.01	< 0.003
TiO ₂ ⁸⁾ %	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03
HCl ⁸⁾ %	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
筛渣 ⁶⁾ % (Mocker 方法, 45 μm)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.2	< 0.05

[0039]

- | | |
|---|--|
| 1) DIN 66131
2) DIN ISO 787/XI、JIS K 5101/18 (未筛分的)
3) DIN ISO 787/II、ASTMD 280、JIS K 5101/21
4) DIN 55 921、ASTMD 1208、JIS K 5101/23
5) DIN ISO 787/IX、ASTMD 1208、JIS K 5101/24 | 6) DIN ISO 787/XVIII、JIS K 5101/20
7) 基于在 105°C 干燥 2 小时的物质
8) 基于在 1000°C 煅烧 2 小时的物质
9) HCl 含量是烧失量的组成部分
10) 特别的防潮包装 |
|---|--|

[0040] 然后,借助于机械作用进行如此制备的二氧化硅的结构改性。如果适合,结构改性后可以接着研磨。如果适合,结构改性和 / 或随后的研磨之后,可以进行热处理。

[0041] 例如用球磨机或连续运行的球磨机可以进行结构改性。例如使用气流磨机 (air-jet mill)、齿盘式磨机 (toothed-disc mill) 或者销盘式磨机 (pinned-disc mill) 可以进行随后的研磨。热处理可以分批地例如在干燥箱中进行,或者连续地例如在流化床或沸腾床内进行。热处理可以在惰性气体例如氮气下进行。

[0042] 在一个优选的实施方案中,结构上改性的热解法制备的二氧化硅具有以下物理化

学性质：

[0043] 按照 DIN 66131 测量的 BET 比表面积 [m^2/g] :100-300, 优选地 115-290, 非常优选地 125-280 m^2/g 。

[0044] 按照 DIN ISO 787/XI、JISK 5101/18(未筛分的) 测量的拍实密度 :110-290, 优选地 120-280, 更优选地 130-270 g/l 。

[0045] 按照 DIN ISO 787/II、ASTM D 280、JISK 5 101/21 测量的干燥损失 :0.01% -2%, 优选地 0.05% -1.5%, 更优选地 0.09% -1.2%。

[0046] pH :3-7.5, 优选地 3.5-6, 更优选地 3.5-5.5。

[0047] 碳含量 :0.1% -5%, 优选地 0.5% -4%, 更优选地 1.0% -3.0%。

[0048] 用环状聚硅氧烷硅烷化的并且结构上改性的本发明的结构上改性的热解法制备的二氧化硅更特别地适合用于粘合剂中。

[0049] 因此, 本发明进一步地提供了包含结构上改性的本发明的二氧化硅的粘合剂。

[0050] 粘合剂定义为能够通过表面粘附和内部强度(内聚力)连接粘附体的非金属材料。在现有技术中, 有许多不同的已知粘合剂, 使用的绝大部分的粘合剂具有基于有机化合物的组分。物理凝固型粘合剂和化学固化型粘合剂之间具有本质上的区别。物理凝固型粘合剂是其中最终的粘合剂物质, 通常是聚合物, 以其原样使用, 然后由物理过程引起粘合剂固化。

[0051] 因此, 已知的粘合剂是例如热熔粘合剂、基于分散体的粘合剂、包含有机溶剂的湿粘合剂, 和接触型粘合剂。所有这些类型的粘合剂的共同特征是首先以可加工的形式涂覆粘合剂, 然后由于例如溶剂蒸发或冷却而发生凝固。

[0052] 对于化学固化的粘合剂, 应用独立的构造单元 (building block), 随后通过独立的构造单元的化学反应形成新产物并凝固。在反应型粘合剂中, 对 2- 组分和 1- 组分体系之间加以区别。对于 2- 组分体系, 从独立的组分应用粘合剂, 并通过化学反应凝固。对于 1- 组分粘合剂, 由于环境条件, 例如温度升高、空气进入、蒸发、湿气或大气中的氧气的变化, 在化学反应中粘合剂固化。

[0053] 化学固化的粘合剂组包括例如氰基丙烯酸酯粘合剂、甲基丙烯酸甲酯粘合剂、厌氧固化粘合剂、辐射固化粘合剂、酚醛树脂粘合剂、硅酮、硅烷交联的聚合物粘合剂、聚酰亚胺粘合剂、环氧树脂粘合剂和聚氨酯粘合剂。在 Ullmann's **Enzyklopädie** der Chemie, 第 4 版, 14 卷, 227 ff 页 (1997) 中, 可以找到各种粘合剂的综述。

[0054] 还已知的是在粘合剂中使用不同的添加剂; 除了其它的以外, 例如, 热解法(火成)二氧化硅, 它们是有用的触变剂, 用于基于环氧树脂的粘合剂中 (Degussa Pigments brochure series(2001)Nos. 27 和 54)。

[0055] 具有硅烷化表面的热解法制备的二氧化硅是现有技术已知的。EP 0 672731 A1 描述了硅烷化的二氧化硅。在其中描述的二氧化硅还不是结构上改性的。

[0056] 使用这样的二氧化硅伴随的缺点是它们仅可以在低浓度下使用, 因为否则粘合剂会很大程度地稠化, 以致不能确保可加工性。这意味着仅仅少量的热解法二氧化硅可以用于粘合剂中, 并因此不足以保证所需的触变效果。

[0057] 当目的是在粘合剂中达到高水平的填充, 以改善粘合剂的性能例如断裂韧性、冲击强度、抗擦伤和磨损性、收缩特性、热膨胀和热稳定性时, 此缺点特别明显。在那种情况

下,只可加入不足量的热解法二氧化硅,因为所述粘合剂变得太粘稠并因此不再能够加工。

[0058] 因此,本发明进一步解决的技术问题是提供向其中加入相当大的量的热解法二氧化硅的粘合剂,以改善流变学性质,而不发生粘合剂稠化,并且粘合剂仍然是可加工的。

[0059] 借助于包含如本发明的结构上改性的热解法制备的二氧化硅的粘合剂解决了此技术问题。

[0060] 硅烷化的二氧化硅从现有技术 DE 102 39 424 A1 中已知,其中,它们用于涂覆材料中以改善涂布表面的抗刮性。EP 0 672 731 A1 也公开了硅烷化的热解法二氧化硅,但是那些二氧化硅不是结构上改性的并且用作涂覆材料和树脂的增稠剂。

[0061] 出人意料地已发现,与在 EP 0 672 731 A1 中所述的现有技术相反,如本发明所述的结构上改性的热解法制备的二氧化硅,在粘合剂中不引起任何稠化,反而可以以相当大的量加入粘合剂中而不发生剧烈的稠化效应。已发现,更特别地,结构改性和特定的硅烷化的基团是得到的这种效果的原因。

[0062] 典型地,从四氯化硅、氢和氧通过高温水解制备热解法制备的二氧化硅。对于本发明的粘合剂,使用的二氧化硅是通过温度水解制备的,并且具有表 1 中所示的物理化学数据。从例如 DE 102 39 424 A1 中,得知此类热解法二氧化硅。在 Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, 卷 3(1983), 第 4 版, 77 页中,以及在 Ullmann's **Enzyklopädie der technischen Chemie**, 第 4 版 (1982), 卷 21, 462 ff 页中,也描述了热解法二氧化硅。

[0063] 所述粘合剂优先地包含 1 重量% -40 重量%, 优选地 2 重量% -30 重量%, 更优选地 4 重量% -10 重量% 的结构上改性的热解法制备的二氧化硅。

[0064] 在一个优选实施方案中,本发明的粘合剂包含 1 重量% -40 重量%, 优选地 2 重量% -30 重量%, 并且更优选地 4 重量% -10 重量% 的结构上改性的热解法制备的二氧化硅。

[0065] 在一个优选的实施方案中,所述粘合剂包含作为其基础的聚合物化合物,所述聚合物选自环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯、硅烷封端的聚合物、乙烯基酯树脂、丙烯酸酯类、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯基醚类、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚乙酸乙烯酯类、聚苯乙烯、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、聚硫化物、聚乙烯、聚丙烯、氟化烃、聚酰胺类、饱和聚酯和共聚酯、酚醛树脂、甲酚- / 间苯二酚- 甲醛树脂、脲- 甲醛树脂、三聚氰胺- 甲醛树脂、聚酰亚胺类、聚苯并咪唑类、聚砜类或它们的混合物。

[0066] 在一个优选的实施方案中,所述的结构上改性的热解法制备的二氧化硅还可以添加入环氧树脂,然后将此树脂混合入粘合剂。

[0067] 粘合剂是按照在施用于粘附体时它们各自的化学组成和主要的物理状态使表面湿润,并且在它们粘合的接合处形成粘附体之间力传递所需的粘合剂层的产物。类似于密封剂,除了基础聚合物之外,粘合剂包含相似的组分,例如溶剂(如酮)、水、填充物(如白垩)、触变剂(如热解法二氧化硅)、助粘剂(如硅烷)、染料糊(如颜料级炭黑),以及其它添加剂(如催化剂、老化抑制剂)。

[0068] 和密封剂相比,粘合剂具有较高的拉伸剪切强度和较低的拉伸值;换言之,粘合剂硬而有弹性,而密封剂有弹性且可塑。

[0069] 环氧树脂优选地用作粘合剂的基础聚合物。例如通过在碱性介质中使 2,2- 双

(4-羟基苯基)丙烷和表氯醇缩合制备环氧树脂。取决于使用的反应物二者的当量,产物是具有不同摩尔质量的缩水甘油醚。近年来,源自双酚 F 的环氧树脂、酚醛环氧树脂,以及脂环族环氧树脂和杂环环氧树脂也是重要的。

[0070] 因为环氧树脂它们本身成膜性差,必须借助于适当的交联剂增大分子。用于环氧树脂的交联剂实例包括聚胺、聚氨基酰胺、羧酸酐和双氰胺。在胺类固化剂中,对脂肪族聚胺、脂环族聚胺、芳香族聚胺和芳代脂肪族聚胺之间加以区别。在不消除反应产物的情况下,发生固化。它一般包括反应性氢原子向环氧化物基团的加成,伴随着羟基基团的形成。

[0071] 不饱和的聚酯树脂优选地用作粘合剂的基础聚合物。通过使不饱和的和饱和的二羧酸或多羧酸与醇缩聚得到它们。假若反应方法适当,双键仍然在酸和 / 或醇中,并且使其可与不饱和单体例如苯乙烯聚合反应。优选使用的不饱和二羧酸如下:马来酸酐、马来酸、富马酸。

[0072] 优选使用的饱和二羧酸如下:邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、六氯桥亚甲基四氢邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸。

[0073] 优选使用的二醇如下:1,2-丙二醇、乙二醇、丁二醇、新戊二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、二溴新戊二醇、二甘醇、三甘醇、一缩二丙二醇、季戊四醇二异丙基醚、二环戊二烯。

[0074] 优选用于交联的单体如下:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯。

[0075] 此列举没有穷尽性列举可能的原料数量。取决于原材料的情况,技术人员还能够使用其它化合物。而且,通常添加二环戊二烯,并由此改进树脂的反应性。产生的“不饱和聚酯树脂”可以如此使用或者用反应性单体稀释使用。反应性单体是苯乙烯、芪、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯,和其它不饱和化合物,条件是它们具有足够低的粘度,并且足以和不饱和聚酯树脂混合。

[0076] 聚氨酯树脂优选地用作粘合剂的基础聚合物。所述聚氨酯衍生自异氰酸。作为极易反应的化合物,它非常易与具有活泼氢原子的化合物进行加成。在此反应的过程中,氮和碳之间的双键断开,活泼氢连接在氮上并且结合氧的自由基连接在碳上,而形成氨基甲酸酯基团。为了得到粘合剂和密封剂层需要的分子量较高的交联的聚氨酯,需要提供共反应物,其是具有至少两个官能团例如二异氰酸酯或三异氰酸酯的起始产物,例如含有聚合部分的二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI)、或者甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和聚醇的反应产物,以及多羟基醇(二醇或多元醇,即分子中含有两个或多个羟基官能团的化合物)。此种类的醇也可以,例如以用过量的多元醇制备的饱和聚酯的形式存在。

[0077] 双组分反应型粘合剂由低分子量的聚异氰酸酯和较低分子量的聚酯多元醇组成,例如聚亚烷基聚己二酸酯 (polyalkylene polyadipate)。将此二组分混合后,在粘合剂中或在粘合剂层形成氨基甲酸酯基团。

[0078] 单组分反应型粘合剂是由分子量较高的聚氨酯组成的,其通过和大气中的湿气反应凝固。原则上,这种情况也是两种相互反应的化学组分之一,但是仅提供一种物理组分用于粘合剂加工。因为,与湿气反应时,简单的低分子量的聚异氰酸酯形成较硬且脆的具有低强度值的粘合剂层,单组分体系起始于称为预聚物的预交联聚合物。从分子量较高的聚醇

和化学计量过量的异氰酸酯制备这些化合物。这样,存在的化合物已具有氨基甲酸酯键,但是此外还具有反应性的、易于和湿气反应的异氰酸酯基团。与水进行反应并伴随着脲键的形成。在分解反应过程中形成的伯胺和另外的异氰酸酯基团立即反应而形成聚脲。因此,对于单组分体系,完全固化的聚合物既包含氨基甲酸酯化合物,也包含脲化合物。

[0079] 含有溶剂的聚氨酯粘合剂可得到物理凝固型体系和化学反应型体系。对于物理凝固型体系,聚合物是高分子量羟基聚氨酯的形式,使用的溶剂是例如甲基乙基酮。化学反应型体系另外地包括羟基聚氨酯、作为交联剂和辅助组分的其它的聚异氰酸酯。

[0080] 基于分散体的粘合剂包含在水中的分散体中的高分子量的聚氨酯。

[0081] 对于热活化型聚氨酯粘合剂,在仅在较高温度下消除异氰酸酯组分的化合物中,异氰酸酯组分是“封端”的形式。

[0082] 通过使用分子量较高、结晶且可熔化的二醇和异氰酸酯组分,制备反应性的聚氨酯热熔型粘合剂。在温度约 70°C -120°C,将这些组分作为热熔型粘合剂施用于粘附体。冷却后,粘合获得足够的初始强度,使得可快速地进一步加工。然后,由于仍然存在的活性异氰酸酯基团暴露于湿气中,通过脲键发生交联,从而形成粘合剂层聚合物。

[0083] 硅烷封端的聚合物优选地用作粘合剂的基础聚合物。

[0084] 术语“硅烷封端的聚合物”或者“硅烷改性的聚合物”包括所有那些预聚物,其在链端或是在侧链上,含有具有至少一个可水解键的甲硅烷基基团,但是其聚合物主链不包含硅氧烷的典型的硅氧烷键。

[0085] 通常可以假定任何硅烷改性的聚合物,不考虑它的化学结构,具有混合型的性质:其固化相似于有机硅的固化,并且通过甲硅烷基基团之间各种可能的聚合物主链改变其它性质。硅烷封端的聚合物或硅烷改性的聚合物,根据它们的结构,可以归类于聚氨酯和有机硅之间。

[0086] 硅烷改性的聚合物的合成包括许多步骤。最初的基础是二羟基聚氧亚丙基二醇或三羟基聚氧亚丙基二醇被转化为相应的双烯丙基化合物。那种化合物经反应形成预期的最终产物,双(3-(甲氧基甲硅烷基)丙基)聚氧丙烯。

[0087] 由此引入链中的甲硅烷基基团,通过有机硅化学中已知的机理相互交联,即同时消除少量的水或甲醇,并由此得到有弹性且不溶性网络。

[0088] 还有另外的可能的方法得到基于有机硅-改性聚合物的密封剂和粘合剂:例如,使 NCO- 封端的预聚物和相应活性的氨基硅烷或者巯基硅烷反应。所述聚合物主链可以包含所有可想到的合理的结构单元,例如醚、酯、硫醚或二硫桥。同样地可想到的相反情况,其中 NH₂-、SH- 或 OH- 封端的预聚物可以和异氰酸酯硅烷反应。预聚物中或硅烷中的封端巯基基团向 C-C 双键的加成提供了具有技术意义的其它方法。

[0089] 乙烯酯树脂优选地用作粘合剂的基础聚合物。在化学方面,特别是就固化反应、加工技术和应用领域而言,乙烯基酯树脂和 UP 树脂具有某种联系。在这种情况下,所述树脂是液体环氧树脂和丙烯酸的聚合加成产物。由于在分子链中酯基团的减少,这些树脂具有更好的耐水解性以及有效的弹性和冲击韧性。用于交联的单体和用于不饱和聚酯树脂的单体相同,特别是苯乙烯。

[0090] 丙烯酸酯优选地用作粘合剂的基础聚合物。总称术语“基于丙烯酸酯型粘合剂”包括所有的反应型粘合剂,它们通过丙烯酸基团的碳-碳双键发生固化。

[0091] 在粘合剂配制物中,甲基丙烯酸酯和 α -氰基丙烯酸酯是特别重要的。通过聚合加成完成丙烯酸酯粘合剂的固化,在此过程中,引发剂触发链反应产生粘合剂的连续性固化。通过自由基,或可选地,对于 α -氰基丙烯酸酯通过阴离子,可以引发“丙烯酸酯”粘合剂的聚合。按照用于固化的聚合机理,丙烯酸酯粘合剂还细分为以下类别:

[0092] 阴离子固化型粘合剂: α -氰基丙烯酸酯 1-组分粘合剂;自由基固化型粘合剂:厌氧 1-组分型粘合剂;自由基固化型粘合剂:2-组分型粘合剂。

[0093] 对于基于聚丙烯酸酯或丙烯酸酯共聚物和聚甲基丙烯酸酯的密封剂,对含溶剂和含水体系之间加以区分。聚丙烯酸酯密封剂通过蒸发溶剂或分散体中的水物理固化。

[0094] 聚乙酸乙烯酯优选地用作粘合剂的基础聚合物。聚乙酸乙烯酯是乙酸乙烯酯的聚合产物。由于在分子中存在的强极性乙酸酯基团,聚乙酸乙烯酯对许多粘附体表面具有非常好的粘附性。主要用作基于分散体的粘合剂,具有约 50% -60% 的固体含量,在某些情况下,还以乙酸乙烯酯共聚物(例如和氯乙烯的共聚物)为基础。

[0095] 聚乙烯醇优选地用作粘合剂的基础聚合物。

[0096] 聚乙烯醇是聚乙酸乙烯酯和其它相似的聚酯的水解产物。取决于分子量,聚乙烯醇表现为具有差不多的高粘度的液体形式。它用于例如,粘合纤维素材料例如纸、硬纸板、木材等,还用作保护胶体以稳定和提高基于分散体的粘合剂的固化速度。

[0097] 聚乙烯基醚优选地用作粘合剂的基础聚合物。在聚乙烯基醚中,特别是以下三种聚合物作为粘合剂的基本原料受人关注:聚乙烯基甲醚、聚乙烯基乙醚、聚乙烯基异丁基醚。

[0098] 聚合度适当的聚乙烯基醚是粘性的塑性树脂,对多孔和平滑表面其具有极好的粘附性。由于聚乙烯基甲醚的水可溶性,它可以再次被湿润,并因此,例如以和糊精或动物胶的混合物用作标签纸上的粘合剂,赋予它们改善的粘附性,特别由于此事实,聚乙烯基甲醚值得关注。由于它们的持久粘合性,聚乙烯基醚还用于压敏粘合剂。

[0099] 乙烯-乙酸乙烯酯,即乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物,优选地用作粘合剂的基础聚合物。在分子结构中,乙酸乙烯酯分子随机地结合在乙烯链中。虽然消除乙酸使聚乙酸乙烯酯对于温度荷载较不稳定,其与乙烯的共聚物,对于氧化降解和热降解显著地更具有抵抗性。因此,含有约 40% 乙酸乙烯酯部分的 EVA 共聚物是重要的基础热熔粘合剂材料之一。

[0100] 乙烯-丙烯酸共聚物优选地用作粘合剂的基础聚合物。它们是乙烯的共聚物,以及丙烯酸和 / 或丙烯酸酯的共聚物。

[0101] 这些共聚物,兼有聚乙烯的耐化学性以及酸和 / 或酯部分的优良性能,代表用于热熔粘合剂的重要基础聚合物。使用的酯组分优选为丙烯酸乙酯。

[0102] 聚乙烯醇缩醛优选地用作粘合剂的基础聚合物。通过醛对醇的作用产生聚乙烯醇缩醛。对粘合剂制备而言,最重要的缩醛是聚乙烯醇缩甲醛和聚乙烯醇缩丁醛。对于基于酚醛树脂的粘合剂,二者都用作增塑组分。而且,聚乙烯醇缩丁醛作为粘合剂膜应用于层压式安全玻璃中。

[0103] 聚苯乙烯优选地用作粘合剂的基础聚合物。主要在两个方面使用单体作为粘合剂基本原料的组分:

[0104] 作为和增塑单体特别是丁二烯的共聚物用于制备苯乙烯-丁二烯分散体;以及作为“可聚合的”溶剂用于和不饱和聚酯的共聚。

[0105] 聚氯乙烯优选地用作粘合剂的基础聚合物。更特别地,它们用于增塑溶胶型粘合剂,并且也用作和乙酸乙烯酯的共聚物而得到在基于溶剂的粘合剂、基于分散体的粘合剂、热密封型粘合剂中的氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,还用作高频焊接助剂。

[0106] 苯乙烯-丁二烯橡胶优选地用作粘合剂的基础聚合物。苯乙烯-丁二烯橡胶是热塑性弹性体的典型实例,兼有弹性体和热塑体的应用性。苯乙烯-丁二烯共聚物(SBS)和苯乙烯-异戊二烯共聚物(SIS)是所谓的三嵌段共聚物,由各个嵌段中连续的相同的单体单元线性构成。端基嵌段是聚苯乙烯片段,而中间嵌段是聚丁二烯(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,SBS)或者异戊二烯(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,SIS)。

[0107] 苯乙烯部分与丁二烯部分的比例,或者苯乙烯部分与异戊二烯部分的比例约为1:3。不同于粘合剂层聚合物,它们的弹性归功于添加的增塑剂,以这种方式达到“内增塑”。这些橡胶共聚物的特别优势在于它们能够形成粘结性能好且柔韧性高的粘合剂层。因此,在实用中,在粘合剂粘合的粘附体经受高变形应力的情况下,例如在鞋类中,或者例如橡胶/橡胶或者橡胶/金属的粘结中,具有重要用途。

[0108] 氯丁橡胶(CR)优选地用作粘合剂的基础聚合物。氯丁橡胶是氯丁二烯(2-氯丁二烯)的聚合产物和共聚合产物。除了良好的粘附性,所述线型高分子具有结晶的强倾向性,其有助于粘合剂层的较高强度。对于接触型粘合剂,这些聚合物和共聚物是重要的基本原料。在聚氯丁二烯分子内存在的双键使其可和相应反应性的分子基团进行更多地交联。为此目的使用的热固性组分包括异氰酸酯和酚醛树脂。

[0109] 丁腈橡胶(NBR)优选地用作粘合剂的基础聚合物。丁腈橡胶是丁二烯和约20%-40%的丙烯腈部分的共聚物。组成高的丙烯腈赋予这些聚合物有效的耐增塑剂性,因此使它们非常适用于例如粘合增塑的塑料。

[0110] 丁基橡胶优选地用作粘合剂的基础聚合物。丁基橡胶是由占大部分的异丁烯和异戊二烯组成的共聚物。在此线型链分子内,以长的聚异丁烯片段的形式存在着饱和性的极高的链部分,在其上不能进一步交联。唯一的可交联的组分是异戊二烯分子,因此,丁基橡胶的总体性能由双键的数量的部分决定,其由异戊二烯预先确定。通过引入含有氯或溴的单体,可以进一步影响其反应性。

[0111] 聚硫化物优选地用作粘合剂的基础聚合物。以Thiokol®为商标名的用于聚硫化物密封剂的原材料久为人所知。通过使二氯乙基缩甲醛和聚硫化钠反应得到聚硫化物聚合物。液体聚合物的分子量在3000和4000之间。通过与氧化剂例如二氧化锰反应,它们可以转化为最终的橡胶弹性状态。

[0112] 聚乙烯优选地用作粘合剂的基础聚合物。已发现,在造纸和硬纸板工业,低分子量型且熔体指数2-2000g/10min范围内的聚乙烯与粘性树脂和微晶蜡组合用作热熔粘合剂。

[0113] 聚丙烯优选地用作粘合剂的基础聚合物。用作热熔粘合剂的基本原料的聚丙烯具有适当的强度,更特别地采用无规形式的聚丙烯。

[0114] 氟化烃优选地用作粘合剂的基础聚合物。聚氟-乙烯-丙烯是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,并且已研究用作热熔粘合剂的基本原料。这些产物的优势在于长期的高温耐久性。

[0115] 聚酰胺类优选地用作粘合剂的基础聚合物。聚酰胺类代表用于物理凝固型热熔粘合剂的若干最重要的基本原料。下述的反应适合用于制备聚酰胺类,它们典型地在氮气氛

下在熔化状态中进行；二胺与二羧酸的缩聚；氨基酸的缩聚；从内酰胺缩聚；二胺与二聚脂肪酸的缩聚。

[0116] 饱和聚酯和共聚酯优选地用作粘合剂的基础聚合物。从二羧酸和二醇经由缩聚产生饱和的聚酯和共聚酯。它们是由于热熔粘合剂的重要基本原料。

[0117] 酚-甲醛树脂优选地用作粘合剂的基础聚合物。通过苯酚和甲醛之间的缩聚反应产生这些聚合物，形成高度交联的酚醛型树脂，其用作粘合剂例如用于飞机制造的粘合剂的基本原料。纯酚-甲醛树脂通常太脆。因此，用热塑性聚合物通过共聚合或共缩合将它们改性，例如用聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰胺类、环氧树脂、或者弹性体类如聚氯丁二烯和丁腈橡胶改性。

[0118] 甲酚- / 间苯二酚-甲醛树脂优选地用作粘合剂的基础聚合物。除了苯酚作为起始单体用于甲醛缩合之外，还使用苯酚衍生物，例如甲酚和间苯二酚，作为共反应物。

[0119] 脲-甲醛树脂优选地用作粘合剂的基础聚合物。许多含氮的有机化合物能够与醛缩聚。对于作为粘合剂的用途而言，脲和特别是三聚氰胺是重要的。对于脲-甲醛树脂，反应顺序最初在弱酸性溶液中以加成反应的方式进行。实际的缩聚反应，通过形成醚桥或者亚甲桥产生高度交联的聚合物，致使形成聚合的粘合剂层。

[0120] 三聚氰胺-甲醛树脂优选地用作粘合剂的基础聚合物。类似于脲，三聚氰胺和甲醛反应形成羟甲基化合物。正如脲反应中的情形，和这些化合物的缩聚也通过亚甲基或亚甲基醚键进行，形成高分子量、高度交联、坚硬且在某些情况下脆性的粘合剂层。

[0121] 聚酰亚胺优选地用作粘合剂的基础聚合物。对聚酰亚胺用途的实验是出于将基于有机物的粘合剂可用于高温的质疑的考虑。通过使四元酸的酸酐例如均苯四酸酐和芳香族二胺例如二氨基二苯基氧化物反应，来完成技术上可使用的聚酰亚胺的制备。从预缩合开始，以溶液或薄膜的形式用作粘合剂。

[0122] 聚苯并咪唑优选地用作粘合剂的基础聚合物。

[0123] 聚苯并咪唑归类为耐高温粘合剂。从芳香族四胺和二羧酸经由缩聚反应制备它们。

[0124] 聚砒优选地用作粘合剂的基础聚合物。所述聚砒同样地属于耐热粘合剂类。例如，从二羟基二苯基砒与双酚 A 经由缩聚反应得到它们。

[0125] 本发明的粘合剂优选地用于流延化合物，在电器和电子工业，其用作涂层。

[0126] 出人意料地，所述的二氧化硅可以更快速地混合入本发明的粘合剂中，并且尽管填充的水平高，但未观察到在粘合剂的粘度和可加工性方面的缺点。

[0127] 以下实施例旨在更详细地说明本发明。

具体实施方式

[0128] 实施例

[0129] 实施例 1: 制备硅烷化的二氧化硅 1

[0130] 完全地连续地按照 DE-B 11 63 784 制备疏水性二氧化硅 1 (基于来自表 1 的热解法制备的二氧化硅 Aerosil 200)。

[0131] 未经预脱酸化和临时贮藏，在同样的装置内的喷射器中，充分地混合通过热解法制备的 Aerosil 200 或 Aerosil 300 二氧化硅和八甲基环四硅氧烷蒸气 (D4)，并提供给已

用氮气惰性化的并流流化床。

[0132] 在温度 500–600°C, 在流化床内停留时间 0.5h, 通过用蒸汽处理, 将八甲基环四硅氧烷 (D4) 化学地连接在 Aerosil 的表面。通过改变流化床内的温度, 可以控制表面基团的二甲基甲硅烷基 / 单甲基甲硅烷基比例。在温度 250–350°C (停留时间约 0.5h), 在下游后备逆流流化床 (backed-upcountercurrent fluid bed) 中, 除去依旧粘附的盐酸和过量的八甲基环四硅氧烷。通过产物排出阀的节流达到回流和流体脱酸化床的填充水平。通过自动调节位于流化床排出口的排出阀使流化床顶部和底部之间形成的压力差 (由于热解法二氧化硅的液体静压力) 保持在 20–40mm 水柱 (WC)。对于疏水性二氧化硅二者, 二甲基甲硅烷基和单甲基甲硅烷基的比例都为 70 : 30。

[0133] 实施例 2 : 制备硅烷化的二氧化硅 2

[0134] 使用来自表 1 的 Aerosil 300 作为起始产物, 按照实施例 1, 进行所述步骤。但是, 在制备过程中, 在流体疏水化床和流体脱酸化床之间设置有中间体贮藏箱。

[0135] 下表 2 包括用于制备二氧化硅 1 和二氧化硅 2 的操作参数。

[0136]

表 2	二氧化硅 1	二氧化硅 2
Aerosil 200	106kg/h	
Aerosil 300		106kg/h
D4 的温度	177°C	170–175°C
D4 的量	14.5kg/h	15.5kg/h
D4 的注入	10m ³ /h	10m ³ /h
流化床反应器的 N ₂ 载荷	6m ³ /h	6m ³ /h
水量	5kg/h	7kg/h
流化床反应器的顶部温度	540–570°C	550–580°C
流化床反应器的底部温度	300°C	350°C
出气的温度	约 260°C	约 260°C

[0137] 下表 3 包括硅烷化之后和结构改性之前的二氧化硅的物理化学参数。

[0138]

表 3	二氧化硅 1	二氧化硅 2
性质	二氧化硅 1	二氧化硅 2
对水的倾向性	疏水性	疏水性

BET 表面积 $\text{m}^2/\text{g}^{1)}$	150 ± 25	250 ± 30
平均初级粒径 [nm]	12	7
干燥损失 [%] ³⁾	< 0.1	< 0.3
拍实密度 [g/l] ²⁾	约 50	约 50
pH(4%在水中) ⁵⁾	> 4.0	> 3.7
碳含量 [%]	1.0-2.0	1.5-3.0
二甲基甲硅烷基 / 单甲基甲硅烷基基团的比例 [%]	50/50-100/0	50/50-100/0
SiO ₂ [%]	< 99.8	< 99.8
Al ₂ O ₃ [%]	< 0.05	< 0.05
FeO ₃ [%]	< 0.01	< 0.01
TiO ₂ [%]	< 0.03	< 0.03
HCl [%]	< 0.02	< 0.025

[0139] 1) DIN 66131

[0140] 2) DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18(未筛分的)

[0141] 3) DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21

[0142] 4) DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

[0143] 5) DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

[0144] 6) 基于在 105°C 干燥 2 小时的物质

[0145] 二氧化硅 1 和二氧化硅 2 的甲醇润湿性是

[0146] 对于二氧化硅 140% 至 > 45%

[0147] 对于二氧化硅 235% 至 > 40%

[0148] 实施例 3: 制备结构上改性的硅烷化的二氧化硅

[0149] 在连续运行的球磨机内, 通过机械作用和任选的后续研磨, 完成硅烷化的二氧化硅的结构改性。研磨之后还可以进行热处理。通过气流磨机、齿盘式磨机或者销盘式磨机完成随后的研磨。在干燥箱中, 分批地进行热处理, 或者可以在流化床或流化床式干燥器中连续地进行热处理。下表 4 显示了来自表 1 的使用的各个二氧化硅的反应条件。表 5 显示了结构上改性的硅烷化的二氧化硅的物理化学数据。

[0150] 表 4: 制备结构上改性的二氧化硅

[0151]

实施例	原料	结构改性	后续研磨 **	在 120°C 后 续热处理 2h
1	二氧化硅 2	是	TM	是
2	二氧化硅 1	是	AJ	否
3	二氧化硅 1	是	AJ	是
4	二氧化硅 2	是	PD	否
5	二氧化硅 1	是	否	否
6	二氧化硅 2	是	否	否

[0152] **AJ = 气流磨机,

[0153] PD = 销盘式磨机,

[0154] TM = 齿盘式磨机

[0155] 表 5 : 结构上改性的二氧化硅的物理化学数据

[0156]

实施例	BET 比表面积 [m ² /g] ¹⁾	拍实密度 [g/l] ²⁾	干燥损失 [%] ^{3), 7)}	烧失量 [%] ^{4), 8)}	pH	碳含量 [%]
1	221	131	0.1	0.7	5.0	2.0
2	126	194	0.6	0.9	4.8	1.3
3	127	198	0.3	0.8	4.9	1.3
4	226	123	0.2	1.5	4.6	2.0
5	128	268	0.9	1.0	4.9	1.3
6	222	170	0.3	1.6	4.6	2.0

[0157] 1) DIN 66131

7) 基于在 105°C 干燥 2 小时的物质

[0158] 2) DIN ISO 787/XI、JIS K 5101/18

8) 基于在 1000°C 煅烧 2 小时的物质

[0159] (未筛分的)

[0160] 3) DIN ISO 787/II、ASTM D 280、

[0161] JIS K 5101/21

[0162] 4) DIN 55921、ASTM D 1208、

[0163] JIS K 5101/23

[0164] 6) DIN ISO 787/XVIII、JIS K

[0165] 5101/20

[0166] 实施例 4 :流变学性质

[0167] 在实施例 4 中,在环氧树脂 Renlam M1 型 (Huntsman 公司) 内测定使用的结构上改性的热解法二氧化硅的流变学性质。确定了来自实施例 2 的结构上未改性的二氧化硅 SL1 和 SL2,以及来自实施例 3 的结构上改性的二氧化硅 SL1 和 SL2 的各自的粘度。

[0168] 按照下述方法测定流变学性质。

[0169] 将 167.5g 的 Renlam M-1 和 10g 的二氧化硅称入 350ml 烧杯中,并完全浸没溶解器盘。然后,在封盖的条件下,以 1000rpm 的速度 n_1 使二氧化硅均质,直至它已充分地混合。一充分混合二氧化硅后,就立即提速至 $n_2 = 3000\text{rpm}$,并且在真空下分散 3 分钟。使用 Brookfield DV III 型流变仪测定粘度。在室温 25°C 得到报告的粘度值。使用 No.7 转子在 2.5rpm 下进行测量。

[0170] 下表 6 显示了所得结果。

[0171] 表 6 :流变学性质

[0172]

二氧化硅	加入后 在 25°C 的粘度 [mPas]	二氧化硅的初始质量 [g/%,按重量]
来自表 2 的 SL1	60800	10/5.6
来自表 5 实施例 5	8320	10/5.6
来自表 2 的 SL2	48000	10/5.6
来自表 5 实施例 6	16800	10/5.6

[0173] 从表中显而易见,加入对比二氧化硅后,环氧树脂的粘度大为增加。与此相比,添加结构上改性的二氧化硅仅使环氧树脂的粘度略微增加。实验表明,即使在高填充水平,对环氧树脂的流变学性质没有不利影响,并且没有发生如本领域技术人员从现有技术所预期的稠化。

[0174] 实施例 5 :向聚酯粘合剂树脂中混合的表现

[0175] 将 100g 的 Palatal A 410 (Büfa 聚酯树脂) 称入 350ml 烧杯中,并在水浴中使其达到 25°C 。将烧杯插入溶解器底座的铝嵌入盘。将搅拌器浸入至目标深度 $t =$ 高于烧杯底部 10mm 处,然后以 500min^{-1} 的速度 n 打开。将 3g 的二氧化硅均匀地置于树脂表面,并启动秒表。测量二氧化硅在树脂中达到均质所需的时间。

[0176] 表 7 显示了所得结果。

[0177] 表 7 :混合表现

[0178]

二氧化硅	混合时间 [sec.]
来自表 2 的 SL 1	174

来自表 5 的实施例 5	35
来自表 2 的 SL 2	220
来自表 5 的实施例 6	56

[0179] 来自实施例 5 和 6 的本发明的二氧化硅可以非常迅速地混合入 Palatal A410 中。相反地,对比实施例需要相当较长的时间以完全混合。