

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5328073号
(P5328073)

(45) 発行日 平成25年10月30日 (2013. 10. 30)

(24) 登録日 平成25年8月2日 (2013. 8. 2)

(51) Int. Cl. F I
C09C 1/30 (2006.01) C O 9 C 1/30
C09C 3/10 (2006.01) C O 9 C 3/10

請求項の数 21 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2004-144104 (P2004-144104)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成16年5月13日 (2004. 5. 13)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2004-339515 (P2004-339515A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公開日	平成16年12月2日 (2004. 12. 2)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
審査請求日	平成19年4月13日 (2007. 4. 13)		ウザー シュトラーセ 1-11
審査番号	不服2011-19188 (P2011-19188/J1)		Rellinghauser Stras
審査請求日	平成23年9月6日 (2011. 9. 6)		se 1-11, D-45128 Es
(31) 優先権主張番号	10321575.1		sen, Germany
(32) 優先日	平成15年5月14日 (2003. 5. 14)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	102004012090.0	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成16年3月12日 (2004. 3. 12)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

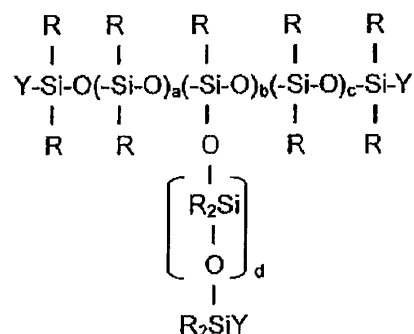
(54) 【発明の名称】 沈降珪酸、その製造法および該沈降珪酸の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

艶消剤としての沈降珪酸において、この沈降珪酸の表面がポリマーでの処理によって十分に変性されており、前記ポリマーが次の一般構造式：

【化 1】

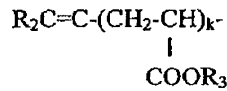


〔式中、

Yは、-OH、-ORであるか、

Yは、 $\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、 $\text{H}_7\text{C}_3-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ であるか、またはYは、

【化 2】



であり、

R は、－アルキル、

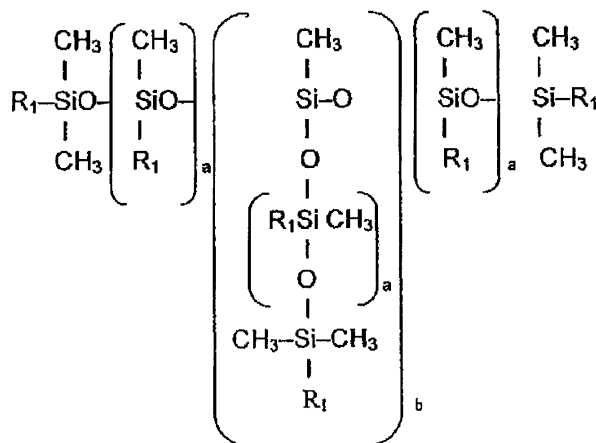
R₂ は、アルキルであり、

R₃ は、アルキルであり、

a は、0～100であり、b は、0～100であり、c は、0～100であり、d は、0～100であり、m は、0～100であり、k は、0～100である〕を有するポリオルガノシロキサンであるか、または

次の一般構造式：

【化 3】

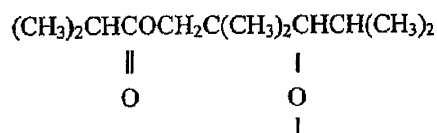


〔式中、

R₁ は、メチル基であるかまたは

R₁ は、

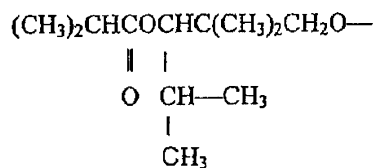
【化 4】



であり、および／または

R₁ は、

【化 5】



であり、

単位 a の総和は、0～100であり、単位 b の総和は、0～15であり、その際基 R₁ の場合、メチル基対アルコキシ基の比は、50 より小：1 であり、a が 0 である場合には、b は、1 以上であり、b が 0 である場合には、a は、5 以上である〕を有するポリオルガノシロキサンであり、

沈降珪酸が次の物理化学的データ：

d_{50} ： 1 ～ 50 μm
 DBP： 100 ～ 600 g / 100 g
 C 含量： 1 ～ 20 %

によって特性決定されており、

ポリエチレンワックスで処理された基準沈降珪酸としての A C E M A T T（登録商標）OK 412 5 質量%を含有する同一のクリヤラッカーと比較して前記の変性された沈降珪酸 5 質量%を含有する $n_D 20 = 1.4492$ の屈折率を有するクリヤラッカーの 600 nm および 700 nm における透過率を少なくとも 25 % 改善していることを特徴とする、沈降珪酸。

10

【請求項 2】

R は、メチルまたはエチルである、請求項 1 記載の沈降珪酸。

【請求項 3】

沈降珪酸がシアーズ数 $V_2 < 25 \text{ ml} / 5 \text{ g}$ を有する、請求項 1 又は 2 に記載の沈降珪酸。

【請求項 4】

粒子分布 d_{50} が 1 ～ 40 μm である、請求項 1 ～ 3 いずれかに 記載の沈降珪酸。

【請求項 5】

油吸収量 DBP が 200 ～ 500 g / 100 g である、請求項 1 ～ 4 までのいずれか 1 項に記載の沈降珪酸。

20

【請求項 6】

C 含量が 1 ～ 10 % である、請求項 1 ～ 5 までのいずれか 1 項に記載の沈降珪酸。

【請求項 7】

ポリエチレンワックスで処理された基準沈降珪酸としての A C E M A T T（登録商標）OK 412 5 質量%を含有する同一のクリヤラッカーと比較して前記の変性された沈降珪酸 5 質量%を含有する $n_D 20 = 1.4492$ の屈折率を有するクリヤラッカーの 600 nm および 700 nm における透過率を少なくとも 30 % 改善している、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の沈降珪酸。

【請求項 8】

a) アルカリ金属珪酸塩溶液を酸性化剤でアルカリ性ないし弱酸性の条件下で沈殿させ、
 b) さらに珪酸塩懸濁液を維持しながら pH 値を 7 ～ 2 に調節するために酸性化剤を添加し、
 c) 沈殿した固体を濾別し、
 d) 固体を、生成物が 10 % 未満の残留湿分を有するように乾燥させることによる、艶消剤としての表面変性され疎水化された沈降珪酸の製造法において、

30

工程 b) で pH 7 ～ 2 に調節された珪酸懸濁液中に請求項 1 に記載のポリオルガノシロキサン 0.5 ～ 30 質量%を添加し（工程 e））、沈降珪酸をこのポリオルガノシロキサンで処理し、その際このポリオルガノシロキサンの量および種類を選択することにより、変性された沈降珪酸がポリエチレンワックスで処理された基準沈降珪酸としての A C E M A T T（登録商標）OK 412 5 質量%を含有する同一のクリヤラッカーと比較して前記の変性された沈降珪酸 5 質量%を含有する $n_D 20 = 1.4492$ の屈折率を有するクリヤラッカーの 600 nm および 700 nm における透過率を少なくとも 20 % 改善しているように選択されることを特徴とする、表面変性され疎水化された沈降珪酸の製造法。

40

【請求項 9】

工程 e) における添加を 1 ～ 30 分間攪拌しながら実施する、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

珪酸懸濁液の温度が工程 e) において 20 ～ 100 $^{\circ}\text{C}$ である、請求項 8 または 9 記載の方法。

50

【請求項 1 1】

工程 c) の記載により濾別されかつ脱イオン水で洗浄された珪酸を水もしくは硫酸または水と硫酸とからなる混合物で再懸濁させ、引続き工程 e) において請求項 1 に記載のポリオルガノシロキサン 0.5～30 質量%を懸濁液中に添加し、こうして得られた懸濁液を乾燥させる、請求項 9 記載の方法。

【請求項 1 2】

乾燥を行い、工程 e) の後で生成物が残留湿分を 10%未満有する、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

珪酸懸濁液の温度は、工程 e) において 20～100℃である、請求項 1 1 または 1 2 記載の方法。

10

【請求項 1 4】

珪酸に工程 d) の後で工程 e) において請求項 1 に記載のポリオルガノシロキサン 0.5～30 質量%を添加し、緊密に混合する、請求項 8 記載の方法。

【請求項 1 5】

工程 e) における添加を 0～120 分間で混合下を実施する、請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 6】

珪酸およびポリオルガノシロキサンを 0～2 時間さらに混合する、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】

20

工程 e) における混合物の温度は、20～150℃である、請求項 1 4 から 1 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 8】

R は、メチルまたはエチルである、請求項 8 記載の方法。

【請求項 1 9】

表面変性された珪酸の乾燥後に工程 f) において微粉碎を実施する、請求項 8 から 1 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 0】

表面変性された珪酸の乾燥後または工程 f) における微粉碎の後または間に 50 μm を上回る直径を有する粒子を分離する、請求項 8 から 1 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 2 1】

艶消剤中への請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の珪酸の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、艶消剤としての使用に特に好適である程度に表面がポリマーでの処理によって十分に変性された、表面変性された沈降珪酸およびその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

沈降珪酸の表面変性は、久しく公知であり、シリコンゴムのための機能性を改善する物質の製造、インキジェットの用途またはラッカー（艶消剤として）に使用されている。

【0003】

即ち、欧州特許第 0922671 号明細書には、疎水性の沈降珪酸の製造が記載されており、この場合常用の乾燥された沈降珪酸には、ポリエチレンワックスエマルジョンが添加され、引続きシフターミルまたは流動床対向噴流型ミル中で微粉碎される。

【0004】

ドイツ連邦共和国特許第 2513608 号明細書には、無水珪酸をオルガノシランで流動化された状態で 200～300℃の温度で処理することにより微粒状の珪酸を疎水化する方法が記載されている。

50

【0005】

疎水化法を簡易化するために、欧州特許第0341383号明細書には、沈降珪酸の懸濁液中にシリコン油エマルジョンを搬入することが提案されている。

【0006】

同様の方法は、ドイツ連邦共和国特許第2453860号明細書により記載されており、この場合沈降珪酸懸濁液は、場合によっては前縮合されたオルガノハロゲン化シランと反応される。固体の濾過後、この固体は、300～400℃の温度で調質され、引続き微粉碎される。

【0007】

沈降珪酸は、しばしばラッカー表面の艶消しのために使用される。こうして艶消しされたラッカー層は、種々の観察角度の下でできるだけ少ない光沢を有していた。親水性の沈降珪酸は、ラッカー中で強い沈殿傾向を有し、ひいてはなお攪拌するのが困難であるかまたは全く攪拌が不可能であるので、しばしばワックスで被覆された沈降珪酸が艶消剤として使用される。珪酸表面をワックスで被覆することにより、沈殿挙動は、実質的に改善される。艶消剤は、沈殿しないかまたは多大なエネルギー費なしに再び攪拌しうる程度にのみ僅かに沈殿する。

【0008】

クリヤラッカーを使用する場合には、艶消剤の混入によりラッカーの透過率に影響を及ぼされないことが望ましい。

【特許文献1】欧州特許第0922671号明細書

【特許文献2】ドイツ連邦共和国特許第2513608号明細書

【特許文献3】欧州特許第0341383号明細書

【特許文献4】ドイツ連邦共和国特許第2453860号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の課題は、艶消剤としての使用の際にクリヤラッカー中でラッカーの改善された性質を生じる表面変性された珪酸を提供することであった。表面変性された珪酸の製造法も同様に提供されるはずである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

意外なことに、本発明による珪酸は、ラッカーの透過率を改善し、その際この珪酸は、ポリエチレンワックス（PEワックス）で被覆されている珪酸と少なくとも同様の良好な沈殿特性を有することが判明した。それによって、本発明による珪酸は、しばしばクリヤラッカーの混濁を惹起する、ワックスで被覆された艶消剤と比較して利点を有する。

【0011】

沈降珪酸は、一定のポリマーでの被覆によって、本発明による沈降珪酸が混入された、1.4000～1.5000の範囲内の屈折率を有するラッカーが卓越した透過率を有する程度に変性されうることが見出された。PEワックスで被覆された従来の珪酸を艶消剤として含有しかつ1.4000～1.5000の範囲内の屈折率を有するラッカーと比較して、本発明による珪酸を艶消剤として含有する同一のラッカーは、強く改善された透過率を液状形においても示し、この場合沈殿特性は、同様に卓越している。従来の艶消剤で艶消しされたクリヤラッカーは、液状形で一般に混濁しており、これとは異なり、本発明による沈降珪酸で艶消しされたクリヤラッカーは、液状形においても澄明であり、透明である。

【0012】

従って、本発明の対象は、変性された沈降珪酸がポリエチレンワックスで処理された基準沈降珪酸5質量%を含有する同一のクリヤラッカーと比較して前記の変性された沈降珪酸5質量%を含有する $n_D^{20} = 1.4492$ の屈折率を有するラッカーの透過率を少なくとも20%改善している程度に沈降珪酸の表面がポリマーで変性された沈降珪酸である

10

20

30

40

50

。

【0013】

更に、本発明の対象は、

- a) アルカリ金属珪酸塩溶液を酸性化剤でアルカリ性ないし弱酸性の条件下で沈殿させ、
 - b) さらに珪酸塩懸濁液を維持しながら pH 値を 7 ~ 2 に調節するために酸性化剤を添加し、
 - c) 沈殿した固体を濾別し、
 - d) 固体を長時間乾燥、例えば回転管型乾燥器もしくは円盤形乾燥器または短時間乾燥器、例えば噴霧乾燥機、スピンプラッシュ乾燥器 (Spinflashtrockner) を用いて、生成物が 10 % 未満の残留湿分を有する程度に乾燥させることによる、表面変性された沈降珪酸の製造法であり、この方法は、工程 e) において、
- 沈降珪酸をポリマーで処理し、その際このポリマーの量および種類は、変性された沈降珪酸がポリエチレンワックスで処理された基準沈降珪酸 5 質量 % を含有する同一のラッカーと比較して前記の変性された沈降珪酸 5 質量 % を含有する $n_D^{20} = 1.4492$ の屈折率を有するクリヤラッカーの透過率を少なくとも 20 % 改善している程度に選択されることによって特徴付けられている。

10

【0014】

本発明による表面変性された珪酸は、ポリマーで被覆されており、それによってポリエチレンワックスで処理された基準沈降珪酸 5 質量 % を含有する同一のラッカーと比較して前記の変性された沈降珪酸 5 質量 % を含有する $n_D^{20} = 1.4492$ の屈折率を有するクリヤラッカーの透過率を少なくとも 20 % 改善している沈降珪酸である。好ましくは、透過率は、少なくとも 25 %、殊に 30 % 改善される。ポリエチレンワックスで処理された参照珪酸は、好ましくは 12 / 02 の製品情報に記載の規格を有する Degussa 社の市販品 ACEMATT OK 412 であり、このことに関連して云えば、これは、表現的に本発明の明細書中の記載内容に含まれる。また、基準沈降珪酸として、同様に未処理の珪酸を有しかつポリエチレンワックスで被覆されている沈降珪酸が使用されてもよい。

20

【0015】

製品情報 12 / 02 の記載によれば、ACEMATT (登録商標) OK 412 は、次の PC データを有する：

【0016】

30

【表 1】

特徴および試験方法	単位	ACEMATT [®] OK 412
DIN EN ISO 787-2に関連して105℃で2時間での乾燥損失	%	6
DIN EN ISO 787-0に関連して1000℃で2時間での灼熱損失 ¹⁾	%	13
DIN EN ISO 787-0に関連して水中で5%でのpH値	—	6
SO ₄ としての硫酸塩含量 IR分光分析によるDegussa法	%	1
粒径の平均値(TEM) d50値(レーザー回折)	μm	3 6.0
表面処理		有機的
DIN EN ISO 787-11に関連して篩分けされていない場合の見掛け密度	g/l	130
DIN EN ISO 787-10に関連する密度	g/cm ³	1.9
DIN EN ISO 787-5に関連する油価	g/100 g	220
DIN EN ISO 3262-19に関連するSiO ₂ 含量 ²⁾	%	98

1) 乾燥された物質に対して

2) 灼熱された物質に対して

【0017】

更に、本発明による珪酸は、次の物理化学的データ：

d₅₀： 1～50 μm、但し、好ましい範囲は、1～40 μm、1～30 μm、2～20 μmおよび3～15 μmであるものとし、

DBP： 100～600 g/100 g、但し、好ましい範囲は、150～500 g/100 g、200～450 g/100 gおよび250～400 g/100 gであるものとし、

C含量： 1～20%、但し、好ましい範囲は、1～10%および2～8%であるものとし、によって特性決定されている。

【0018】

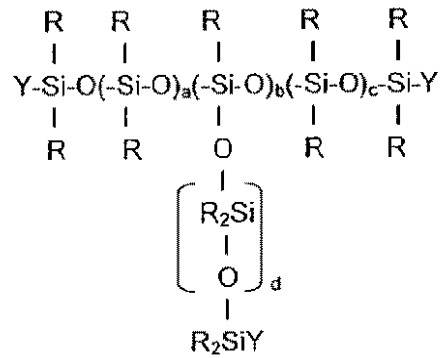
表面変性されたポリマーとして、ポリオルガノシロキサンまたは変性されたポリオルガノシロキサンが使用されてよい。変性されたポリオルガノシロキサンは、殊にポリエーテル変性されたポリオルガノシロキサンおよびアクリレート変性されたかまたはポリアクリレート変性されたポリオルガノシロキサンである。更に、ポリアルコキシシロキサンが使用されてよい。

【0019】

本発明の好ましい実施態様において、次の一般構造式：

【0020】

【化 1】



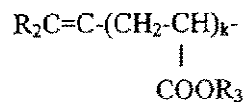
10

〔式中、

Yは、 $-OH$ 、 $-OR$ であるか、Yは、 $H_5C_2-O-(C_2H_4O)_m-$ 、 $H_7C_3-O-(C_3H_6O)_m-$ であるか、
またはYは、

【0021】

【化 2】



20

であり、

Rは、 α -アルキル、殊にメチルまたはエチルであり、 R_2 は、アルキルであり、 R_3 は、アルキルであり、

aは、0～100であり、bは、0～100であり、cは、0～100であり、dは、0～100であり、mは、0～100であり、kは、0～100である〕を有するポリオルガノシロキサンが使用される。

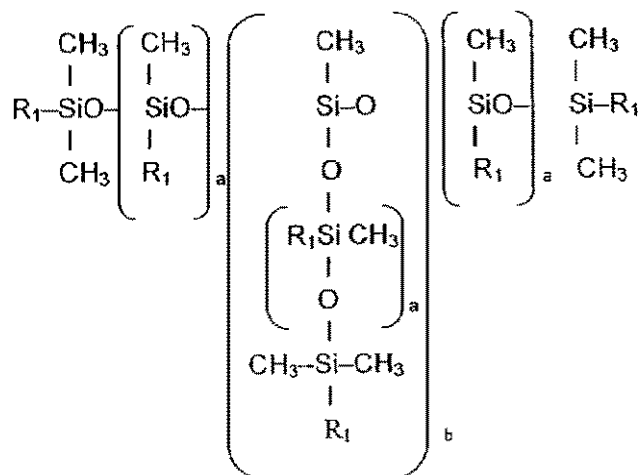
【0022】

更に、本発明の好ましい実施態様において、次の一般構造式：

30

【0023】

【化 3】



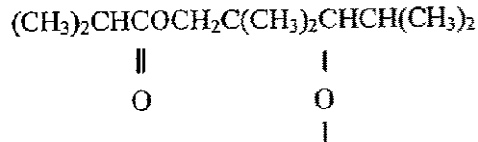
40

〔式中、

 R_1 は、メチル基であるかまたは R_1 は、

【0024】

【化 4】

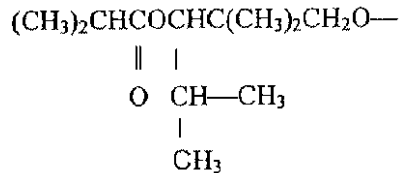


であり、および／または

R₁ は、

【0025】

【化 5】



であり、

単位 a の総和は、0～100 であり、単位 b の総和は、0～15 であり、その際基 R₁ の場合、メチル基対アルコキシ基の比は、50：1 より小さく、a が 0 である場合には、b は、1 以上であり、b が 0 である場合には、a は、5 以上である〕を有するポリオルガノシロキサンが使用される。殊に、前記ポリシロキサンを製造するための詳細な記載は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 3 6 2 7 7 8 2 号明細書 A 1 の記載から認めることができる。このドイツ連邦共和国特許出願公開明細書の記載内容は、同様に本発明の対象である。

【0026】

アルキル基は、1～100 個の C 原子、有利に 1～25 個、特に有利に 1～10 個の C 原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基ならびに 1～15 個の C 原子を有するシクロアルキル基である。アルキル基は、1 個以上の二重結合または三重結合を含有することができ、個々の原子は、ヘテロ原子、例えば O、N または S によって置換されていてよい。

【0027】

本発明による方法の工程 a) および b) において、アルカリ金属珪酸塩水溶液として好ましくは、約 1.343 kg/l の密度を有し、SiO₂ 27.3% および Na₂O 7.9% の質量含量を有する珪酸ナトリウム（水ガラス）が使用される。酸性化剤として、全ての鉱酸、殊に濃硫酸（H₂SO₄ または CO₂）を使用することができる。

【0028】

工程 a) において、例えばドイツ連邦共和国特許第 3 1 4 4 2 9 9 号明細書に記載されているような成分は、攪拌しながら互いに混合される。ドイツ連邦共和国特許第 3 1 4 4 2 9 9 号明細書の記載内容は、本発明の対象である。場合によっては、水受器または珪酸ナトリウム受器中への酸性化剤の添加または酸性化剤と水ガラスの同時の添加を行なうことができる。弱酸性ないしアルカリ性の pH 値の維持下に沈殿が実施されることに注目することができる。pH 値は、殊に 6～12 である。場合によっては、沈殿は、一定の pH 値または一定のアルカリ価の場合に実施されることことができる。

【0029】

工程 b) において、酸性化剤の添加、この場合には殊に既に沈殿に使用された酸性化剤の添加により、pH 値は、酸性または中性範囲（pH 7～2）内で調節される。

【0030】

工程 c) において、懸濁液中に含有された珪酸は、場合によっては 0～90 分間、有利に 15～60 分間の待

10

20

30

40

50

ち時間の後に濾別され、脱イオン水で中性になるまで洗浄される。

【0031】

工程d)において、
固体は、短時間乾燥器、例えば噴霧乾燥機、スピンドラッシュ乾燥器または長時間乾燥、例えば回転管型乾燥器もしくは円盤形乾燥器を用いて、生成物が10%未満の残留湿分を有する程度に乾燥される。表面変性(工程e))は、種々の時点で実施されうる。

【0032】

本発明による方法の実施態様1)において、
工程b)でpH7~2に調節された珪酸懸濁液中に工程e)で表面変性されたポリマー0.5~30質量%が搬入される。添加は、有利に1~30分間、殊に5~15分間で行なわれ、好ましくは、工程a)で沈殿物の反応温度、殊に50~90℃、有利に50~65℃で実施される。引続き、表面変性された珪酸は、工程c)およびd)の記載と同様に濾別され、乾燥される。

10

【0033】

本発明の実施態様2)において、
工程a)およびb)の記載により沈殿された珪酸は、工程c)の記載と同様に濾別され、場合によっては脱イオン水で洗浄され、その後に再び水もしくは硫酸または水と硫酸との混合物で再懸濁され、引続き工程e)で表面変性されたポリマー0.5~30質量%は、懸濁液中に添加され、こうして得られた懸濁液は、噴霧乾燥機中に噴霧され、したがって表面変性は、乾燥過程の間に行なわれる。また、それとともに、珪酸懸濁液とシロキサン
の同時の噴入も考えられる。噴霧乾燥は、200~500℃で行なわれ、したがって生成物は、10%未満の残留湿分を有する。噴霧することができる珪酸懸濁液の固体含量は、25質量%までであることができる。

20

【0034】

本発明による方法の実施態様3)において、
珪酸は、工程a)~d)の記載と同様に製造され、乾燥される。引続き、乾燥された沈降珪酸には、工程e)で表面変性されたポリマー0.5~30質量%が添加され、緊密に混合される。ポリマーの添加は、0~120分間、有利に0~60分間、特に有利に0~30分間で行なわれる。混合物は、20~150℃で0~2時間さらに混合される。好ましくは、混合は、20~100℃、特に有利に20~80℃で行なわれる。混合過程は、有利に0~1時間、特に有利に0~30分間実施される。

30

【0035】

本発明による製造法において、ポリマーの添加は、有利にポリマーと珪酸との反応の間にポリマーと珪酸との比が0.5g:100g~30g:100g、殊に2g:100g~20g:100g、特に3g:100g~13g:100gに調節されるように行なわれる。

【0036】

表面変性されたポリマーとしては、本発明による方法においてポリオルガノシロキサンまたは変性されたポリオルガノシロキサンが使用されうる。変性されたポリオルガノシロキサンは、殊にポリエーテル変性されたポリオルガノシロキサンおよびアクリレート変性されたかまたはポリアクリレート変性されたポリオルガノシロキサンである。更に、ポリアルコキシシロキサンが使用されうる。

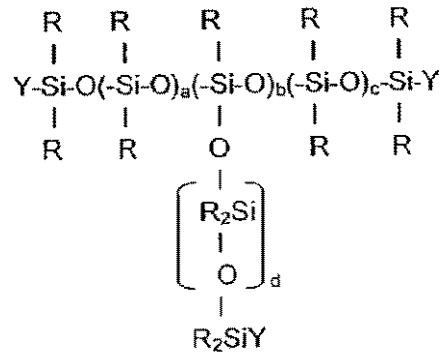
40

【0037】

本発明の好ましい実施態様において、次の一般構造式：

【0038】

【化 6】



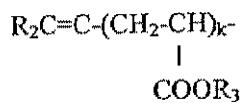
10

〔式中、

Yは、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ であるか、Yは、 $\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-$ 、 $\text{H}_7\text{C}_3-\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-$ であるか、
またはYは、

【0039】

【化 7】



20

であり、

Rは、 $-\text{アルキル}$ 、殊にメチルまたはエチルであり、 R_2 は、 $-\text{アルキル}$ であり、 R_3 は、 $-\text{アルキル}$ であり、

aは、0～100であり、bは、0～100であり、cは、0～100であり、dは、0～100であり、mは、0～100であり、kは、0～100である〕を有するポリオルガノシロキサンが使用される。

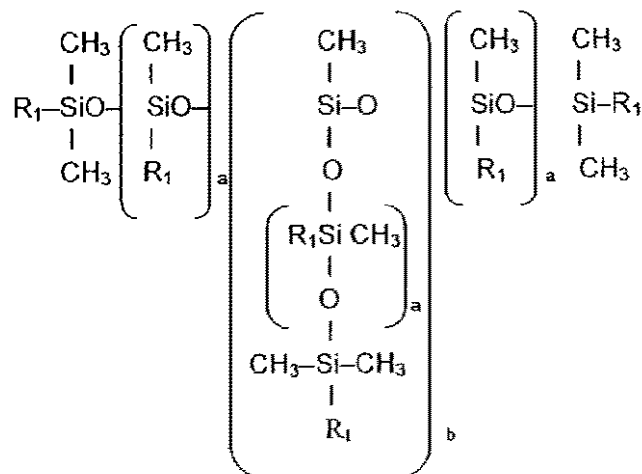
【0040】

更に、本発明の好ましい実施態様において、次の一般構造式：

【0041】

30

【化 8】



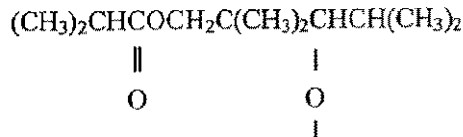
40

〔式中、

 R_1 は、メチル基であるかまたは R_1 は、

【0042】

【化 9】



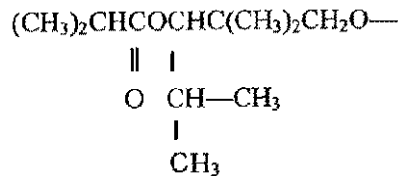
であり、および／または

R₁ は、

【0043】

【化10】

10



であり、

単位 a の総和は、0～100 であり、単位 b の総和は、0～15 であり、その際基 R₁ の場合、メチル基対アルコキシ基の比は、50：1 より小さく、a が 0 である場合には、b は、1 以上であり、b が 0 である場合には、a は、5 以上である〕を有するポリオルガノシロキサンが使用される。殊に、前記ポリシロキサンを製造するための詳細な記載は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 3 6 2 7 7 8 2 号明細書 A 1 の記載から認めることができる。このドイツ連邦共和国特許出願公開明細書の記載内容は、同様に本発明の対象である。

20

【0044】

場合によっては、実施態様 1) および 2) の場合には、なお乳化助剤、例えば LA-S 687 (TEGO GmbH 社) が添加されていてよい。これは、殊に水溶性でないオルガノ珪素化合物の場合に示されている。

【0045】

望ましい粒子分布を達成させるために、表面変性された珪酸の乾燥後に工程 f) で微粉砕を同時に篩分けしながら実施することが必要とされる。この微粉砕は、市販の横方向流型ミル (例えば、Alpine 社、Netzsch-Condus 社) 中で実施されることができる。

30

【0046】

上面粒面化 (Oberkorn) またはピンホール形成を回避させるために、表面変性された沈降珪酸の乾燥後または工程 f) での微粉砕の後または間に 50 μm を上廻り、有利に 30 μm を上廻り、殊に 20 μm を上廻る直径を有する粒子を分離することは、好ましい。これは、艶消剤の微細度に応じて、例えば相応する篩分けまたはミル中に組み込まれていてもよい篩分け装置によって行なうことができる。

【0047】

本発明による沈降珪酸の物理／化学的データは、次の方法で測定された：

40

ラッカーの透過率の測定

透過率の測定は、ANALYTIK JENA GmbH 社の UV/Vis スペクトル光度計 Specord 200 を用いて 1 cm の石英キュベット中で室温で基準としての空気に対して行なわれた。間隙幅およびステップ幅は、2 nm であった。

【0048】

そのために、屈折率 n_D 20 = 1.4492 および次の一般組成：

キシレン 30.2 質量%

エトキシプロパノール 15.1 質量%

エタノール 15.1 質量%

Plastopal BT、60% で 39.6 質量% (BASF AG 社、Ludwigshafen 在の、ウレタン

50

基を含有しかつ短鎖状アルコールでエーテル化されている尿素－ホルムアルデヒド樹脂)を有するSHラッカーが装入され、それぞれ艶消剤2.5g(表面変性された珪酸)が混入された。この場合、艶消剤は、室温で羽根型攪拌機で10分間2000rpmでラッカーのSHラッカー50g中に分散された。分散は、180mlのPE混合容器中で室温で行なわれた。攪拌機の羽根の直径は、43mmであった。引続き、新たに調製された分散液が1cmの石英キュベット中に充填され、UV/Visspektrルが190～1100mmの透過率で記録された。

【0049】

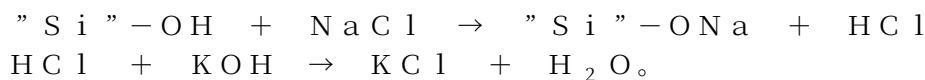
珪酸の変性されたシアーズ数の測定

pH6～pH9の範囲内で珪酸を水酸化カリウム溶液で滴定することにより、変性されたシアーズ数(以下、シアーズ数 V_2 と呼ぶ)は、遊離ヒドロキシル基の数のための基準として測定することができる。

10

【0050】

測定法は、次の化学的反應を基礎とし、この場合"Si"-OHは、シラノール基を符号化している：



【0051】

実施

湿分 $5 \pm 1\%$ を有する粉末状か、球状か、または顆粒状の珪酸10.00gは、IKAユニバーサルミルM 20(550W; 2000rpm)中で60秒間粉碎された。場合によっては、湿分含量は、105℃で乾燥箱中での乾燥または均一な湿潤化によって調節されなければならない。こうして処理された珪酸2.50gは、室温で250mlの滴定容器中に計量供給され、分析毎に(p.A.)メタノール60.0mlが添加される。試料が完全に湿潤化した後に、脱イオン水40.0mlが添加され、Ultra Turrax T 25(Ruehrwelle KV-18G、直径18mm)を用いて1800rpmの回転数で30秒間分散させる。脱イオン水100mlを用いて、容器縁部および攪拌機に付着する試料粒子は、懸濁液中に洗浄して入れられ、恒温浴中で25℃に温度調節される。

20

【0052】

pH測定器(Knick社、型：温度センサーを備えた766 pH-Meter Calimatic)およびpH電極(Schott社のEinstabmesskette、型N7680)は、緩衝液(pH7.00および9.00)を使用しながら室温で校正される。pH計測器を用いて、最初に懸濁液の出発pH値は測定され、その後に結果に応じて水酸化カリウム溶液(0.1mol/l)または塩酸溶液(0.1mol/l)でpH値は、6.00に調節される。pH6.00までのmlでのKOH溶液またはHCl溶液の使用量は、 V_1' に相当する。

30

【0053】

その後に、塩化ナトリウム溶液20.0ml(NaCl 250.00gは、分析毎に(p.A.)脱イオン水で1lに補充される)が供給される。次に、 KOH 0.1mol/lを用いて、滴定は、pH値が9.00になるまで継続される。pH9.00までのmlでのKOH溶液の使用量は、 V_2' に相当する。

40

【0054】

引続き、体積 V_1' または V_2' は、最初に1gの理論的な計量供給の量に規格化され、5倍に増量されて、 V_1 およびシアーズ数 V_2 は、単位ml/5gを生じる。測定は、それぞれ二重測定として実施される。

【0055】

DBP吸収量

沈降珪酸の吸い込み能のための基準であるDBP吸収量(DBP数)は、規格DIN 53601に関連して次のように測定される：

実施

湿分含量0～10%を有する粉末状または球状の珪酸12.50g(場合によっては、

50

湿分含量は、乾燥箱中で105℃で乾燥させることによって調節される)は、ブラベンダー (Brabender) 吸光光度計 "E" の混練室 (商品番号279061) 中に添加される。顆粒の場合には、3.15~1mmの篩分け画分 (Retsch社の特殊銅スクリーン) が使用される (目開き3.15mmを有するスクリーンを通しプラスチックパチュラを用いての顆粒の穏やかな押圧による)。絶えず混合 (混練機羽根の回転速度125rpm) しながら、室温で "Dosimaten Brabender T 90/50" によってジブチルフタレートは、4ml/分の速度で混合物中に滴加される。混入は、僅かな力を必要とするのみで行なわれ、デジタル装置につき追跡される。測定の終結時に、混合物は、ペースト状になり、このことは、必要とされる力の急傾斜の上昇により表示される。600ディジットが表示された場合 (0.6Nmの回転モーメント)、電氣的接触によって混練機ならびにDBP計量供給装置は、スイッチが切られる。DBP供給のための同期電動機は、デジタル式の自動計数器と結合されており、したがってDBPの使用量は、mlで読み取ることができる。

【0056】

評価

DBP吸収量は、g/100gで記載され、次の式につき計算されたDBP使用量から計算される。DBPの密度は、20℃で典型的には1.047g/mlである。

$$\text{DBP吸収量 g/100g} = \text{DBP使用量 ml} \times \text{DBP密度 g/ml} \times 100 / 12.5 \text{ g}$$

DBP吸収量は、無水の乾燥された珪酸に対して定義されている。湿った沈降珪酸を使用する場合には、値は、次の補正表により補正することができる。

【0057】

含水量に相当する補正值は、実験により測定されたDBP値に加えられ;例えば、5.8%の含水量は、DBP吸収量に対して33g/100gの余分を意味するであろう。

【0058】

【表2】

ジブチルフタレート吸収量のための補正表—無水—

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

【0059】

珪酸の湿分の測定

この方法により、ISO 787-2に関連して珪酸の揮発分 (以下、簡易化のための "湿分" と呼ぶ) は、2時間の乾燥後に105℃で測定される。この乾燥損失は、一般に主に水湿分からなる。

【0060】

実施

研磨された蓋を有する乾燥された秤量瓶（直径8 cm、高さ3 cm）中に粉末状か、球状か、または顆粒状の珪酸が0.1 mgで正確に計量供給される（計量供給量E）。試料は、蓋を開いた際に105 ± 2 °Cで2時間乾燥箱中で乾燥される。引き続き、秤量瓶は、閉じられ、デシケーター箱中で乾燥剤としてのシリカゲルと一緒に室温に冷却される。検定分Aは、重量測定される。

【0061】

湿分％は、 $(E - A) \times 100\% / E$ により測定される。

【0062】

測定は、二重測定として実施される。

【0063】

灼熱損失の測定

1000 °Cで2時間の乾燥後、DIN 55921 / 3、4、ISO 3262

d₅₀の測定

レーザー回折による凝集塊の大きさの分布（Coulter）

装置

レーザー回折装置LS230、Coulter社

Ultraschallfinger Bandelin、Horn DH 13 Gを有する型HD2200

冷却浴80 ml

エッペンドルフピペット（Eppendorfpipette）5 ml

遠心分離瓶、高さ7 cm、φ3 cm

ペトリ皿、高さ4 cm、φ7 cm

デュワー瓶、高さ21 cm、φ4 cm

デジタル式温度計、精度±0.1 K

化学薬品：

エタノール、分析毎に（p.A.）、Merck社

Triton X-100、Merck社

ナトリウムヘキサメタホスフェート、Baker社。

【0064】

試料の準備

顆粒は、乳鉢内に入れられ、粗粒の顆粒片は、磨り潰されるのではなく、押し潰される。

【0065】

老化されていない珪酸1 g（生産に対する時間間隔最大で10日間）は、30 mlのウェルト小瓶（Rollrandgläschen）中に計量供給され、分散液20 ml（ナトリウムヘキサメタホスフェート20 g、脱イオン水で1000 mlに補充される）が添加される。引き続き、試料は、懸濁液の強い加熱を阻止する冷却浴中に置かれ、1分間超音波で処理される（20 Wの出力、パルス80 %）。珪酸毎に順次に3つの分散液のひな形が得られる。液体モジュール中に試料が添加されるまで、場合による沈殿を阻止するために、懸濁液は、電磁攪拌機でペトリ皿中に入れられる。

【0066】

実施：

測定の開始前に、装置および液体モジュールは、少なくとも30分間、アイドリングを行ない、モジュール（メニュー出力”制御／洗浄（Steuerung/Spülen）”）は、10分間自動的に洗浄される。クールターのソフトウェア（Coulter software）の制御出力においてメニュー点”測定（Messungen）”によりデータウィンドウ”場合によるモデルの計算（Opt. Modell berechnen）”が選択され、屈折率が確定される（液体の屈折率 実数 = 1.332；物質の屈折率 実数 = 1.46、虚数 = 0.1）。

【0067】

10

20

30

40

50

データウィンドウ ”測定サイクル (Messzyklus) ”において、ポンプ速度の出力は、26 %に調節され、超音波出力は、3 %に調節される。超音波出力の点 ”試料添加の間 (während der Probenzugabe) ”、”それぞれの測定の前に (vor jeder Messung) ”および ”測定の間 (während der Messung) ”は、実行を行なうことができる。付加的に、このデータウィンドウにおいて、次の点が選択される：

オフセット測定 (Offsetmessung) (1 × 毎日)

調整 (Justieren)

背景の測定 (Hintergrundmessung)

測定濃度の調節 (Messkonz. einstellen)

試料情報の入力 (Probeninfo eingeben)

測定情報の入力 (Messinfo eingeben)

2回の測定の開始 (2 Messungen starten)

自動洗浄 (Autom. Spülen)

P I D Sでのデータ (Mit PIDS Daten)。

【0068】

較正の終結後、試料の添加が行なわれる。約45 %の光吸収が達成されかつ装置がOKを報告するまでの間、分散された珪酸が添加される。測定は、フラウエンホファーモデル (Frauenhofer Modell) を用いて行なわれ、この場合には、レーザー回折装置LS 230、Coulter社の標準のソフトウェアが使用された。

【0069】

それぞれの試料の添加の中、3回の二重測定は、60秒間実施される。加工されていないデータ曲線から、ソフトウェアは、体積分布に基づいて粒径分布を計算する。

【0070】

C含量の測定

装置：

Stroehlein Instruments社のC-mat 500

分析秤

蓋を備えた陶磁器製ボート (Porzellanschiffchen mit Deckel)

ピンセット

計量スプーン

試薬

ユーロ分析ー対照試料 (Euro-Analysen-Kontrollprobe) 077-2 (Stroehlein Instruments社)

酸素

実施

対照試料の測定

最初に対照試料が測定される。そのために、分析秤上で0.14～0.18 gが灼熱され冷却された陶磁器製ボート上に計量供給される。スタートキーを操作した際に、質量は受け取られる。それというのも、秤は、C-matと接続されているからである。前記ボートは、30秒間で、燃焼管の中央部に押しやられねばならない。燃焼の終結後、測定値は、インパルスに変換され、計算機によって評価される。2回以上の測定が実施される。場合によっては、装置のファクターは、新しく調節されなければならない。ファクターは、次の式により計算される：

【0071】

【数1】

$$\text{ファクター} = \frac{\text{目標値} * \text{計量供給量} * 100}{\text{インパルス}}$$

【0072】

珪酸試料の測定

ファクターの算出後、珪酸試料が測定される。そのために、それぞれ珪酸 0.04～0.05 g が陶磁器製ボート中に計量供給され、陶磁器製ボートは、陶磁器製の蓋で覆われる。引続き、珪酸試料は、対照試料と同様に測定される。0.005 % を上廻るずれで 3 回目の測定および場合によっては他の測定は実施され、平均値が算出される。

【0073】

評価

炭素含量は、次の式：

【0074】

【数 2】

10

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

この場合には、次の I = インパルス

意味を有する：

F = ファクター

E = g での計量供給量

により計算される。

【0075】

結果の記載

20

結果は、小数点以下 2 桁で C % で出力される。

【0076】

注釈

”C-mat 500” の取り扱い、Stroehlein Instruments 社の取扱説明書から確認することができる。

【0077】

次の実施例は、本発明の説明に使用され、特許請求の範囲に記載されているような保護範囲に制限されるものではない。

【実施例】

【0078】

30

例 1～3

珪酸の製造は、ドイツ連邦共和国特許第 1 7 6 7 3 3 2 号明細書の記載と同様に行なわれる：

攪拌装置を備えた加熱可能な 120 l の沈殿容器中に水 80 l を装入し、水ガラス 5.5 l (密度 = 1.346 g/l、SiO₂ 含量 = 27.3 %、Na₂O 含量 = 7.9 %) でアルカリ価 20 に調節する。受器を 85 °C に加熱する。この温度で全部の沈殿を実施する。その後、同時に水ガラスを 207 ml / 分の計量供給速度でおよび硫酸 (50 %) を 45 ml / 分の計量供給速度で、アルカリ価が変化しない程度に供給する。30 分以上経ってから、沈殿懸濁液をさらに沈殿の間に、沈殿の終結時に d₅₀ = 7 μm の粒子分布が達成される程度に強力に剪断する剪断装置のスイッチを入れる。45 分後、水ガラスおよび硫酸の供給を 30 分間中断する。その後、水ガラスおよび硫酸を関与させ、上記の記載と同様の速度で供給する。更に、45 分後、水ガラスの供給を遮断し、3.5 の pH が達成されるまでの間、硫酸を供給する。その後、沈殿は終結する。

40

【0079】

引続き、次の表中に記載された量のポリオルガノシロキサンエマルジョン (TEGO Foame x 1435, TEGO GmbH 社) を一度に珪酸懸濁液に添加し、高められた温度で 30 分間さらに攪拌する。引続き、こうして被覆された珪酸をドイツ連邦共和国特許第 1 7 6 7 3 3 2 号明細書の記載と同様に濾別し、洗浄し、乾燥し、微粉碎し、かつ篩分けする。

【0080】

第 1 表は、上記方法により製造された、3 つの表面変性された珪酸と未処理の珪酸 ACCEM

50

ATT HK400 (DEGUSSA社の市場で自由に入手可能な市販品) との比較を示す。実施例 1 ～ 3 は、異なる量のポリオルガノシロキサンで処理された珪酸である。

【0081】

【表 3】

珪酸 製造業者および 販売業者	単位	比較例 1		実施例 1		実施例 2		実施例 3	
		ACEMATT HK 400 DEGUSSA AG	ACEMATT HK 400 DEGUSSA AG	ACEMATT HK 400 DEGUSSA AG	ACEMATT HK 400 DEGUSSA AG	ACEMATT HK 400 DEGUSSA AG	ACEMATT HK 400 DEGUSSA AG	ACEMATT HK 400 DEGUSSA AG	ACEMATT HK 400 DEGUSSA AG
珪酸懸濁液の量	l	-	-	60	60	60	60	60	60
固体含量	g/l	-	-	80	80	80	80	80	80
シロキサン		-	-	エトキシポリシロキ サン含量20%を有す る水性エマルジョン	エトキシポリシロキ サン含量20%を有す る水性エマルジョン	エトキシポリシロキ サン含量20%を有す る水性エマルジョン	エトキシポリシロキ サン含量20%を有す る水性エマルジョン	エトキシポリシロキ サン含量20%を有す る水性エマルジョン	エトキシポリシロキ サン含量20%を有す る水性エマルジョン
添加されたシロキサ ンエマルジョンの量	kg	-	-	1.25	1.25	2.50	2.50	5.00	5.00
攪拌温度	°C	-	-	60	60	60	60	60	60
攪拌時間	分	-	-	30	30	30	30	30	30
d50	μm	7.55	7.55	6.63	6.63	7.45	7.45	8.55	8.55
DBP	g/100g	273	273	288	288	278	278	254	254
C 含量	%	0	0	2.1	2.1	6.3	6.3	11.1	11.1
シアース数	ml/5g	n. b.	n. b.	21.1	21.1	14	14	10.6	10.6
乾燥損失	%	4.5	4.5	4.1	4.1	3.5	3.5	2.8	2.8
灼熱損失	%	4.9	4.9	5.5	5.5	10.2	10.2	17.7	17.7

【0082】

実施例 4

ラッカーの透過率の測定による本発明による艶消剤と公知技術水準からの艶消剤との比較。そのために、3つのラッカー混合物を製造し、その際それぞれ艶消剤 2.5 g は、次の共通の組成：

キシレン 30.2 質量%

エトキシプロパノール 15.1 質量%

エタノール 15.1 質量%

Plastopal BT、60%で 39.6 質量% (BASF AG社、Ludwigshafen在の、ウレタン基を含有しかつ短鎖状アルコールでエーテル化されている尿素-ホルムアルデヒド樹脂)

を有するSHラッカー50g（屈折率 $n_D^{20} = 1.4492$ ）中に混入した。

【0083】

試料の調製

測定のために、艶消剤2.5gを室温で羽根型攪拌機を用いて10分間2000rpmでラッカーSHラッカー50g中に分散させる。分散は、180mlのPE混合容器中で室温で行なわれる。攪拌機の羽根の直径は、43mmである。

【0084】

測定：

新たに調製された分散液の中、UV/Visスペクトルを190～1100nmの透過率で記録する。測定を、Analytik Jena GmbH社のUV/Visスペクトル光度計Specord 200を用いて1cmの石英キュベット中で室温で基準としての空気に対して行なう。間隔幅およびステップ幅は、2nmである。

【0085】

上記の規定により、実施例2または3に記載の艶消剤またはPEワックスで被覆された艶消剤ACEMATT OK 412を含有するラッカーの透過率の値を測定した。ACEMATT OK 412は、製品情報12/02に相当する、DEGUSSA社の市場で自由に入手可能な市販品である。更に、純粋なラッカーの透過率の値を艶消剤なしに測定した。

【0086】

次の透過率の値を得ることができた：

【0087】

【表4】

試料の表記	600nmで%での透過率	700nmで%での透過率	%でのC含量
艶消しされていないSHラッカー	92.9	93.0	n. b.
比較例2、 ACEMATT OK 412	35.1	39.5	5.2
実施例2	76.8	77.5	6.3
実施例3	85.8	86.5	11.1

【0088】

上記の表から確認することができるように、実施例2または3からの本発明による艶消剤を含有するラッカーの透過率の値は、艶消しされていない純粋なラッカーの透過率の値に極めて近い。従って、この本発明による艶消剤を含有するラッカーは、極めて澄明であり、透明である。

【0089】

通常の広く知られているACEMATT OK 412を含有するラッカーは、少なくとも35%の劣悪な透過率を示し、このことは、ラッカーの強い混濁を表わす。

【0090】

以下の図1および2は、それぞれACEMATT OK 412を含有する同一のSHラッカーと比較した、実施例2または3に記載の艶消剤を含有するSHラッカーを示す。本発明による艶消剤を含有するラッカーは、実質的に澄明であることが明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図1】ACEMATT OK 412を含有するSHラッカーの混濁と実施例2に記載の艶消剤を含有

10

20

30

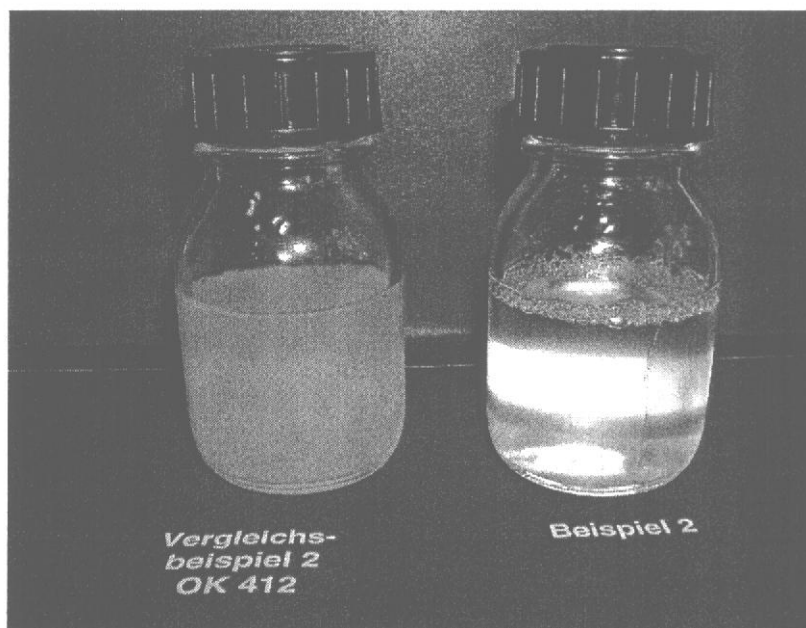
40

50

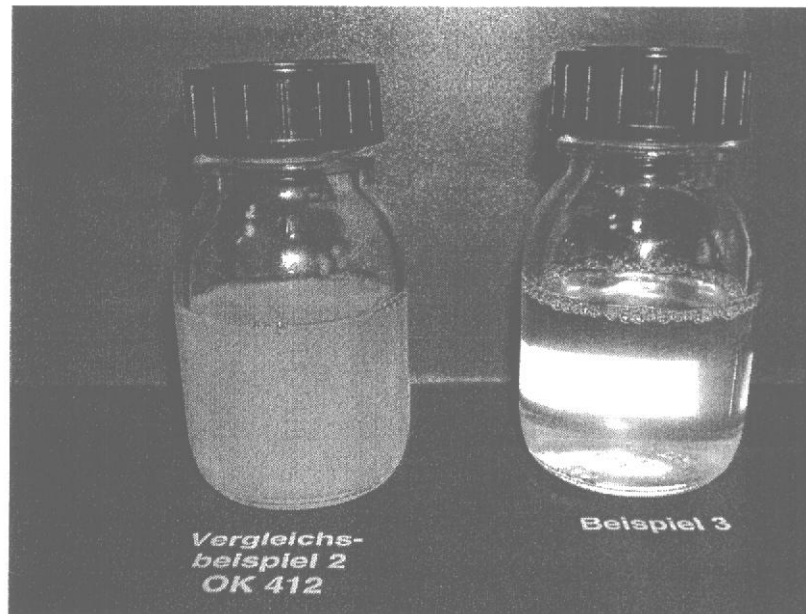
する S H ラッカーとの比較を示す略図。

【図 2】 ACEMATT OK 412 を含有する S H ラッカーの混濁と実施例 3 に記載の艶消剤を含有する S H ラッカーとの比較を示す略図。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ハンス＝ディーター クリスティアン
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ アム ヘルシュタイナー ヴェーク 16 アー
- (72)発明者 ユルゲン シューベルト
ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン ミットラウアー ヴェーク 9
- (72)発明者 ウーヴェ シュマイアー
ドイツ連邦共和国 ハッセルロート ハウプトシュトラッセ 38アー

合議体

審判長 石川 好文

審判官 川端 修

審判官 鈴木 正紀

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第1281733 (EP, A1)
特開平01-320215 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09C1/30, 3/10, 3/12