



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101896557 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 200880120231. 9

(22) 申请日 2008. 11. 20

(30) 优先权数据

07122862. 1 2007. 12. 11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/065912 2008. 11. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/074438 EN 2009. 06. 18

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 G·米夏埃多 J·迈尔

(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)

(56) 对比文件

CN 1427862 A, 2003. 07. 02, 实施例 1、9.

CN 1986403 A, 2007. 06. 27, 全文.

审查员 童晓晨

权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

涂层系统

(57) 摘要

涂层系统, 其特征在于它们含有 0. 5 重量% 到 30 重量% 的亲水的, 结构改性的, 任选经过重磨的, 气相二氧化硅。

1. 涂层系统,其特征在于它们含有 0.5 重量 % 到 30 重量 % 的亲水的,结构改性的,任选经过重磨的,气相二氧化硅,其中结构改性通过球磨进行,并且在结构改性之前和 / 或期间,将水加入二氧化硅,加入量为 0.5 重量 % 到 5 重量 %。

2. 如权利要求 1 的涂层系统,其中所述球磨是连续操作的球磨。

涂层系统

技术领域

[0001] 本发明涉及涂层系统。

背景技术

[0002] 将气相二氧化硅（热解制备）加入涂层材料是已知的。从文件 Schriftenreihe Pigmente No. 18 (1980 年 4 月) 第 4 页可知将疏水的气相二氧化硅（Aerosil® 972）连同颜料和填料加入涂层材料。例如，为了生产清涂布液材料，建议在各种粘合剂溶液中制备约 10% 的浆料 (paste)，对此可使用已知的分散设备。由此制备的浆料在生产涂层材料的进一步的步骤中用作研磨介质。

[0003] 也已知将硅烷化的，结构改性的气相二氧化硅加入涂层材料，将粘合剂和溶剂混合，借助于高速混合机将二氧化硅混入该混合物。然后使用珠磨机分散该混合物 (WO 2004/020532)。

[0004] 也已知使用气相二氧化硅和溶剂的分散体用于制备涂层材料，气相二氧化硅的分散体的特征在于它含有结构改性的硅烷化的二氧化硅，涂层材料的特征在于除了刮擦抗性相对高之外，不希望有的雾度或不希望有的起霜较少 (WO 2007/128636)。

[0005] 已知的将气相二氧化硅加入涂层系统的方法的缺点在于，按这种方法生产的清涂布液材料基于黑色数 (black number) My (也称黑度 (Jetness), Technical Information No. 1204, Degussa AG) 测量的颜色的亮度不足。

发明内容

[0006] 因此，本发明的目的在于开发将易分散的气相二氧化硅加入涂层系统的方法，使得涂层材料不仅具有改进的刮擦抗性，而且具有高的基于黑色数 My 测量的颜色辉度。

[0007] 本发明提供涂层系统，其特征不在于它们含有 0.5 重量%到 30 重量%的亲水的，结构改性的且任选经过重磨的，气相二氧化硅。

[0008] 根据本发明使用的结构改性的，亲水的，气相二氧化硅的堆积密度 (tamped density) 可为 100 到 250g/l。

[0009] 从 BET 表面积为 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 的气相亲水二氧化硅开始，根据本发明使用的结构改性的二氧化硅的 DBP 数可为 160 到 240g/100g (DIN 53601)。

[0010] 从 BET 表面积为 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的气相亲水二氧化硅开始，根据本发明使用的结构改性的二氧化硅的 DBP 数可为 180 到 250。

[0011] 使用的二氧化硅起始材料以及根据本发明使用的结构改性的二氧化硅的水含量可以小于 1.5 重量%。

[0012] 根据本发明使用的经过重磨的，结构改性的二氧化硅的细度值可为小于 / 等于 $60 \mu\text{m}$ ，优选小于 / 等于 $40 \mu\text{m}$ 。

[0013] 根据本发明使用的结构改性的二氧化硅的水含量高于使用的二氧化硅起始材料的水含量。可为不超过 3.5 重量%。

[0014] 制备根据本发明使用的亲水的气相二氧化硅的方法的特征可在于亲水的气相二氧化硅在结构上经过改性并任选地经过重磨。

[0015] 结构改性借助于球磨,或连续操作的球磨进行。在结构改性之前和/或期间,可将水加入二氧化硅。该加入可按 0.5 重量%到 5 重量%,优选为 0.5 重量%到 2 重量%的量完成。这样得到较小的稠化效果。

[0016] 结构改性后,DBP 数较小或不能确定。

[0017] 结构改性提高细度值(粒径极限)。然而,增加的细度值在重磨期间又减小。

[0018] 在结构改性的过程中,气相二氧化硅的团聚结构被很大程度地破坏。这可从数字看出。

[0019] 图 1 显示原始的气相二氧化硅,而图 2 表示结构改性的气相二氧化硅。

[0020] 结构改性的气相二氧化硅具有较高的堆积密度。剩下的单独的聚集体更具球形。它们可具有<1400 的稠化效果。当初始的二氧化硅的 BET 表面积为 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,稠化效果可以<1000。当初始的二氧化硅的 BET 表面积为 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,稠化效果可以<1400。

[0021] 重磨减小细度值,粒度分布向较小的颗粒漂移。

[0022] 结构改性后留下的气相二氧化硅的结构不受重磨的负面影响。

[0023] 重磨对结构改性的气相二氧化硅的性能几乎没有影响,因为重磨的能量输入低于球磨中的能量输入。

[0024] 对于重磨,可使用例如下列仪器:空气喷射磨、齿盘磨或销盘磨。更优选可以使用空气喷射磨。

[0025] 结构改性和/或重磨后,可进行热处理。该热处理可例如在干燥箱内分批进行,或例如在流体床或流化的床内连续进行。

[0026] 作为亲水的气相二氧化硅,可以使用 BET 表面积为 50 ± 30 到 $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的亲水的气相二氧化硅。特别优选可以使用 BET 表面积为 200 ± 25 或 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的亲水的气相二氧化硅。

[0027] 更特别地可以使用表 1 所列的下列亲水的气相二氧化硅。

[0028] 表 1

[0029]

		AEROSIL® 200	AEROSIL® 300
CAS 登记号			
亲水性(Attitude to water)			
外观			
BET 表面积 ¹⁾	m ² /g	200 ± 25	300 ± 30
平均初级粒径	nm	12	7
堆积密度 ²⁾ 标准产品	g/l	约 50	约 50
压实产品 (编号“C”)	g/l	约 120	约 120
离开供给设备时的干燥失重 ³⁾ (2 小时, 105℃)	%	<1.5	<1.5
灼烧失重 ⁴⁾⁷⁾ (2 小时, 1000℃)	%	<1	<2
pH ⁵⁾ (在 4%的含水分散体中)		3.7-4.7	3.7-4.7
SiO ₂ ⁸⁾	%	>99.8	>99.8
Al ₂ O ₃ ⁸⁾	%	<0.05	<0.05
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾	%	<0.003	<0.003
TiO ₂ ⁸⁾	%	<0.03	<0.03
HCl ⁸⁾¹⁰⁾	%	<0.025	<0.025
筛余物 ⁶⁾ (Mocker, 45 μm)	%	<0.05	<0.05

[0030] 1) 基于 DIN 66131

[0031] 2) 基于 DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18(未过筛)

[0032] 3) 基于 DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21

[0033] 4) 基于 DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

[0034] 5) 基于 DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

[0035] 6) 基于 DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

[0036] 7) 基于在 105℃干燥 2 小时的物质

[0037] 8) 基于在 1000℃焙烧 2 小时的物质

[0038] 9) 特殊防水包装

[0039] 10) 来自灼烧失重的成分中的 HCl 含量

具体实施方式

[0040] 实施例

[0041] 使用球磨在结构上改性亲水的气相二氧化硅Aerosil® 200 和亲水的气相二氧化硅Aerosil® 300。在此情况下,如表 2 所示,加水并进行重磨。获得的结构改性的二氧化硅具有比初始的二氧化硅更高的干燥失重。获得的结构改性的,亲水的二氧化硅的物理化学数据示于表 3。

[0042] 表 2

[0043]

名称	氧化物/起始材料	结构改性	份 H ₂ O/100 份氧化物	重磨*
比较实施例 1	AEROSIL® 200	否	-	否
比较实施例 2	AEROSIL® 300	否	-	否
实施例 1	AEROSIL® 200	是	1.0	否
实施例 2	AEROSIL® 200	是	1.5	否
实施例 3	AEROSIL® 200	是	2.0	否
实施例 4	AEROSIL® 200	是	5.0	否
实施例 5	AEROSIL® 200	是	1.0	TM
实施例 6	AEROSIL® 200	是	1.0	AJ
实施例 7	AEROSIL® 300	是	1.33	否
实施例 8	AEROSIL® 300	是	3.0	否
实施例 9	AEROSIL® 300	是	3.0	否
实施例 10	AEROSIL® 300	是	2.0	否
实施例 11	AEROSIL® 300	是	1.0	否
实施例 12	AEROSIL® 300	是	1.0	TM
实施例 13	AEROSIL® 300	是	1.0	AJ

[0044] *:TM = 齿盘磨, AJ = 空气喷射磨

[0045] 本发明二氧化硅和对比二氧化硅的物理化学数据

[0046] 表 3

[0047]

名称	BET 比表 面积 [m ² /g]	堆积密度 [g/l]	干燥失重 [%]	灼烧失 重 [%]	pH	DBP [%]	细度值 [μm]	稠化
比较实施例 1	202	54	0.8	0.7	4.5	290	28	2890
比较实施例 2	306	50	0.5	0.8	4.0	323	30	2955
实施例 1	206	172	1.3	0.8	4.4	219	175	290
实施例 2	203	184	1.8	0.8	4.5	201	-	-
实施例 3	204	179	2.1	0.8	4.5	198	-	-
实施例 4	202	189	4.6	1.0	4.6	186	-	-
实施例 5	204	142	1.3	0.8	4.7	204	150	350
实施例 6	203	31	0.9	1.0	4.5	199	30	760
实施例 7	311	133	1.2	1.1	4.4	232	-	-
实施例 8	309	185	2.8	1.2	5.7	197	-	-
实施例 9	308	181	3.0	1.2	4.2	215	-	-

实施例 10	308	144	2.0	1.0	4.3	227	—	—
实施例 11	306	127	1.3	1.0	4.4	230	175	330
实施例 12	306	117	1.1	1.1	4.4	230	150	310
实施例 13	307	27	1.0	1.0	4.3	206	50	735

[0048] 表 3 使用多种物理化学数据显示对亲水的气相二氧化硅 **AEROSIL® 200** 和 **AEROSIL® 300** 的结构改性和重磨的效果。

[0049] 未处理状态下的 **AEROSIL® 200** 具有 $202\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。这不受结构改性和重磨的影响或改变（参见比较实施例 1 以及实施例 1 到 6）。

[0050] 堆积密度因结构改性而增大。然而，后续的重磨再次降低堆积密度（参见实施例 5 和 6）。

[0051] DBP 数因结构改性降低。但保持不受重磨影响。

[0052] 细度值因结构改性升高，如果将空气喷射磨用于重磨，则因重磨回到初始值。

[0053] 亲水的气相二氧化硅的稠化效果因结构改性显著下降，但因重磨稍微增大。

[0054] 细度值

[0055] 原理：

[0056] 分散度决定了 Aerosil 增稠的液体的性能。细度值的测量用于分析分散度。细度值是指界面层厚度，低于这种厚度时在涂布的样品表面上可以看到存在的斑点或聚集体。

[0057] 使用刮板在槽中涂布样品，槽一端的深度是最大 Aerosil 颗粒直径的两倍，在另一端连续下降为 0。在度量槽深度的标尺上，读出按微米计的深度值，低于该值时，由于粘结剂体系表面上的斑点或划伤而可以看到相对较大量 Aerosil 颗粒。读出的值是该体系的细度值。

[0058] 装置和试剂：

[0059] Hegmann 细度计，深度为 100-0 微米。

[0060] 含有 2% Aerosil 的聚酯树脂分散液，根据测试指示 0380 制备。

[0061] 测试指示如下：

[0062] 装置和试剂：

[0063] Dispermat AE02-C1, VMA-Getzmann（分散盘，直径 5cm）

[0064] 塑料烧杯，350ml，外径 8.4cm

[0065] 塑料盖子

[0066] 单体苯乙烯溶液（100g 单体苯乙烯 +0.4g 石蜡）

[0067] **Palatal®** P6-01, DSM 复合树脂

[0068] 离心分离机, Jouan GmbH

[0069] 热调节箱

[0070] 过程：

[0071] 称量 142.5g **Palatal®** 加到塑料烧杯中，称量 7.5g Aerosil；然后使用 Dispermat 在约 1000min^{-1} 下将 Aerosil 搅拌下小心地加到 Palatal 中（使用 Dispermat 切换将粘附到烧杯壁上的任何 Aerosil 残渣刷到烧杯中），然后在 3000min^{-1} 下分散 5 分钟（分散盘距

烧杯底部的距离约为 1mm) ;在该过程中用带有钻孔的盖子盖住烧杯。

[0072] 在另一个塑料烧杯中,加入 60g 分散液和 27g 单体苯乙烯溶液以及 63g **Palatal®** P6,使用 Dispermat 在 1500min^{-1} 下分散 3 分钟(烧杯盖住)。

[0073] 结果最终混合物中浓度为 2% Aerosil,含有 18%的单体苯乙烯。

[0074] 为了除去气泡,将密封的塑料烧杯使用实验室离心分离机在 2500min^{-1} 下离心 2.5 分钟。分散液在盖住的烧杯中在 22°C 的热调节箱中放置 1 小时 50 分钟。

[0075] A. 不饱和聚酯树脂和二氧化硅填料的混合物的制备

[0076] 使用本文所述的操作说明,制备亲水性 **AEROSIL®** 级和不饱和聚酯树脂的混合物,以表征二氧化硅的粒度和增稠能力。

[0077] 成分

[0078] 98% Palatal A410(来自 **BÜFA**)

[0079] 2%二氧化硅

[0080] 称量 205.8g Palatal A410 和 4.2g 二氧化硅,加到 PE 烧杯中,完全沉浸溶解盘。然后在封闭盖子的情况下,以速度 $n1 = 1000\text{min}^{-1}$ 使二氧化硅均质化(加入)。一旦二氧化硅已完全加入,将速度提高到 $n2 = 3000\text{min}^{-1}$,并进行分散 5 分钟。然后,在真空箱中使混合物脱气,并在 25°C 的水浴中保存至少 90 分钟。

[0081] B. 具有二氧化硅填料的树脂的粘度的测量

[0082] 树脂(例如聚酯树脂、UP 树脂、乙烯基酯树脂)通常含有填料以改善其性能。取决于使用领域的不同,使用的填料性质和浓度影响到树脂的流变行为。使用 Brookfield DV III 流变仪。使用刮板,在存储容器中使混合物均质化 1 分钟。在均质化过程中应该没有气泡形成。此后,将混合物加到 180ml 烧杯中,直至烧杯几乎全满。没有延迟,将流变仪的测量头完全浸泡在混合物中,并进行以下测量:

[0083] 5rpm 60s 后的读数值

[0084] 50rpm 30s 后的读数值

[0085] 读出的值是各个 rpm 下的粘度 $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ 。

[0086] C. DIN 53203 的细度值的测定

[0087] 试验仪器

[0088] 使用 Hegmann 细度计。

[0089] 测量过程

[0090] 将细度计台放置在平的防滑表面上,在测试之前擦干净。然后,将无气泡的样品加到槽的最低点,使得其流动略高于槽边缘。然后用双手握持刮板,并放在槽的低端上,其中通过轻轻压力使其垂直于细度计台,并与其纵向边缘成直角。然后,通过在槽中在细度计台上缓慢均匀地拉动刮板涂布样品。在涂布样品后的不迟于 3 秒,读出粒度。

[0091] 从垂直于槽的上方(以相对于表面 $20-30^{\circ}$ 的角度)倾斜观察样品表面。细度计台置于光线下,使得样品的表面结构容易分辨。

[0092] 在标尺上,粒度值是按微米计的值,低于该值时由于表面上斑点或划伤的原因,可以看到相对大量的二氧化硅颗粒。没有考虑随机出现的个别斑点或划伤。

[0093] 评估粒度至少两次,每一次都在重新进行外部涂布分散体上进行。

[0094] 评价:

[0095] 由测量值得到算术平均值。

[0096] 基于英寸体系的以微米为单位的细度值和 FSPT 单位和 Hegmann 单位之间的关系如下： $B = 8 - 0.079A$

[0097] $C = 10 - 0.098A = 1.25B$

[0098] 在该关系中：

[0099] A = 微米单位的细度值

[0100] B = Hegmann 单位的细度值

[0101] C = FSPT 单位的细度值

[0102] 表 4 : 2K PU HS 清涂布液的配方

[0103]

研磨介质	空白样品	二氧化硅粉末
Macrynal SM 565, 70%	61.0	61.0
乙酸丁酯	9.3	9.3
乙酸甲氧基丙酯	1.7	1.7
Solvesso 100	3.0	3.0
二甲苯	2.7	2.7
二氧化硅粉末	—	5.0
固化剂		
Desmodur N 3390, 90%	22.3	22.3
□	100.0	105.0

[0104] 涂布材料的制备和试验：

[0105]

预分散	使用溶解器在 2500 rpm 分散 2.5 倍的研磨介质质量 5 分钟
分散	珠磨机 SL 5, 2500 rpm, 泵 50%, 时间: 45 分钟 0.5 mm Ce 稳定的 ZrO_2 珠 15 分钟后的细度值 $<10\mu\text{m}$
加入固化剂	在搅拌(1000 rpm)下加入固化剂 Desmodur N 3390, 然后均匀化约 1 分钟。
粘度测量	绘制加入固化剂 15 分钟后的涂布材料的流动曲线和产率曲线, 以及次日研磨介质的流动曲线: -流动曲线: $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ (30 秒钟) rest(600 秒钟) $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ 到 500 s^{-1} (150 秒钟)
涂布	使用自动喷射器在漆成黑色的面板(DT36)上按 21 s DIN 4 mm 进行喷射涂布 设置: 1 交叉通路, 设置 3.5 干膜厚: 约 $40\mu\text{m}$ 喷射稀释剂: 乙酸丁酯 98% 60 二甲苯 25 Solvesso 15
干燥条件	在室温约 24 小时, 然后在 70°C 2 小时
20°反射值 雾度	使用来自 Byk Gardner 的反射计评估漆成黑色的面板上涂布的涂膜的光泽和雾度
黑色数 My(透明度的 评估)	使用来自 Gretag Macbeth 的 D19C 密度计测定涂布于喷成黑色的面板的涂膜。黑色数 My 为测量值乘以一百。
波扫描(平整度)	使用来自 Byk-Gardner 的波扫描附加工具评估平整度

[0106]

刮擦抗性, 湿	使用来自 Braive Instruments 的研磨测试仪器, 使用具有猪鬃毛的研磨刷, 用 SiO_2 浆料进行 40 次双重摩擦。 为每个研磨过程重新制备浆料(4 个面板): 强度: 400g 去离子水 4 g Marlon A 350, 水中的强度为 0.25% 20 g Sikron SF 500(石英) 用桨式搅拌机在 1000 rpm 均匀化 1 分钟。 在涂布涂层一周后进行刮擦试验。 刮擦 10 分钟后对刮痕测量光泽和雾度。 残余的光泽按%记录。
刮擦抗性, 干	使用耐摩擦测量仪型号 670(Schröder), 使用抛光纸级 9MIC blue(281Q Wetordry Production-3M)进行五次双重摩擦

[0107] 结果

[0108] 表 5: 粘度 - 流动时间, 光学性质

[0109]

	空白 样品	来自 WO 07/128636 的分 散体	来自 WO 04/020532 的分 散体	来自比较实 施例 1 的二 氧化硅	来自实施 例 1 的二氧 化硅
流动时间 DIN 4mm (秒钟)	44	63	64	89	60
波扫描 L S					
流量, 视觉 *	1	2	3-4	2	2

[0110] * 德国学院分级系统

[0111] 表 6 :刮擦试验

[0112]

5% Sikron SF500	黑色数 M _μ	刮 擦 前 的光泽	刮 擦 后 的光泽	残 余 光 泽[%]	刮 擦 前 的雾度	刮 擦 后 的雾度	Δ 雾 度
空白样品	289	88.0	32.3	36.7	8	102	94
来自 WO 07/128636 的分散体	270	83.8	63.9	76.3	9	33	24
来自 WO 04/020532 的分散体	278	84.7	54.1	63.8	9	52	43
来自比较实施例 1 的 二氧化硅	283	87.3	51.6	59.1	9	62	53
来自实施例 1 的二氧 化硅	281	86.5	54.0	62.4	8	60	51
耐摩擦测量仪							
空白样品		88.0	39.4	44.8	8	120	112

[0113]

来自 WO 07/128636 的分散体		83.8	69.6	83.1	9	58	49
来自 WO 04/020532 的分散体		84.8	70.7	83.4	9	59	50
来自比较实施例 1 的 二氧化硅		87.3	61.3	70.2	9	83	74
来自实施例 1 的二氧 化硅		86.5	65.4	78.8	9	64	55

[0114] 经验表明结构改性的二氧化硅较难以分散。因此,在上面的实施例中,使用珠磨机进行分散。下面的实施例显示对结构改性的亲水二氧化硅的研磨的影响。为了评估分散性,使用 Skandex 分散器在加入 400g 玻璃珠(直径为 3mm)的 500ml 玻璃瓶中进行分散 60 分

钟。

[0115] 表 7：

[0116]

	细度值 (μm) 30'	黑色数 My	20° 反射值	雾度
实施例 1	16	275	85.7	21
实施例 5	16	277	85.7	22
实施例 6	10	276	86.4	16
实施例 11	17	279	85.3	28
实施例 12	17	279	85.3	29
实施例 13	11	278	85.9	22

[0117] 就根据版本 1 的研磨而言,涂布性不受显著影响;因此出人意料地,就 AEROSIL 200 和 AEROSIL 300 方案而言,过程 2 显著改进细度值和雾度。

结构改性在热解氧化物中的影响,基于 TEM 显微照片

未经结构改性的

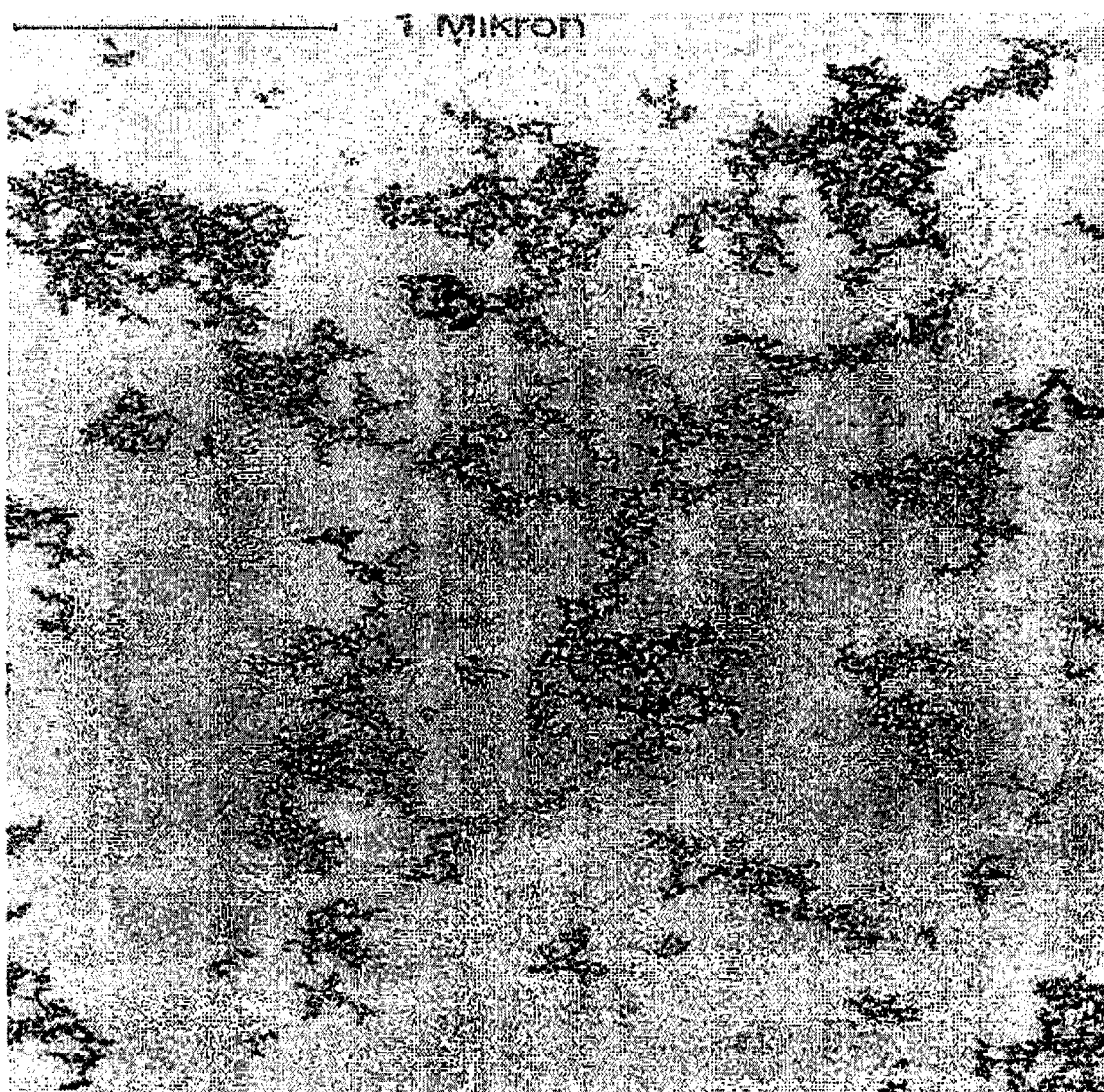


图 1

经结构改性的

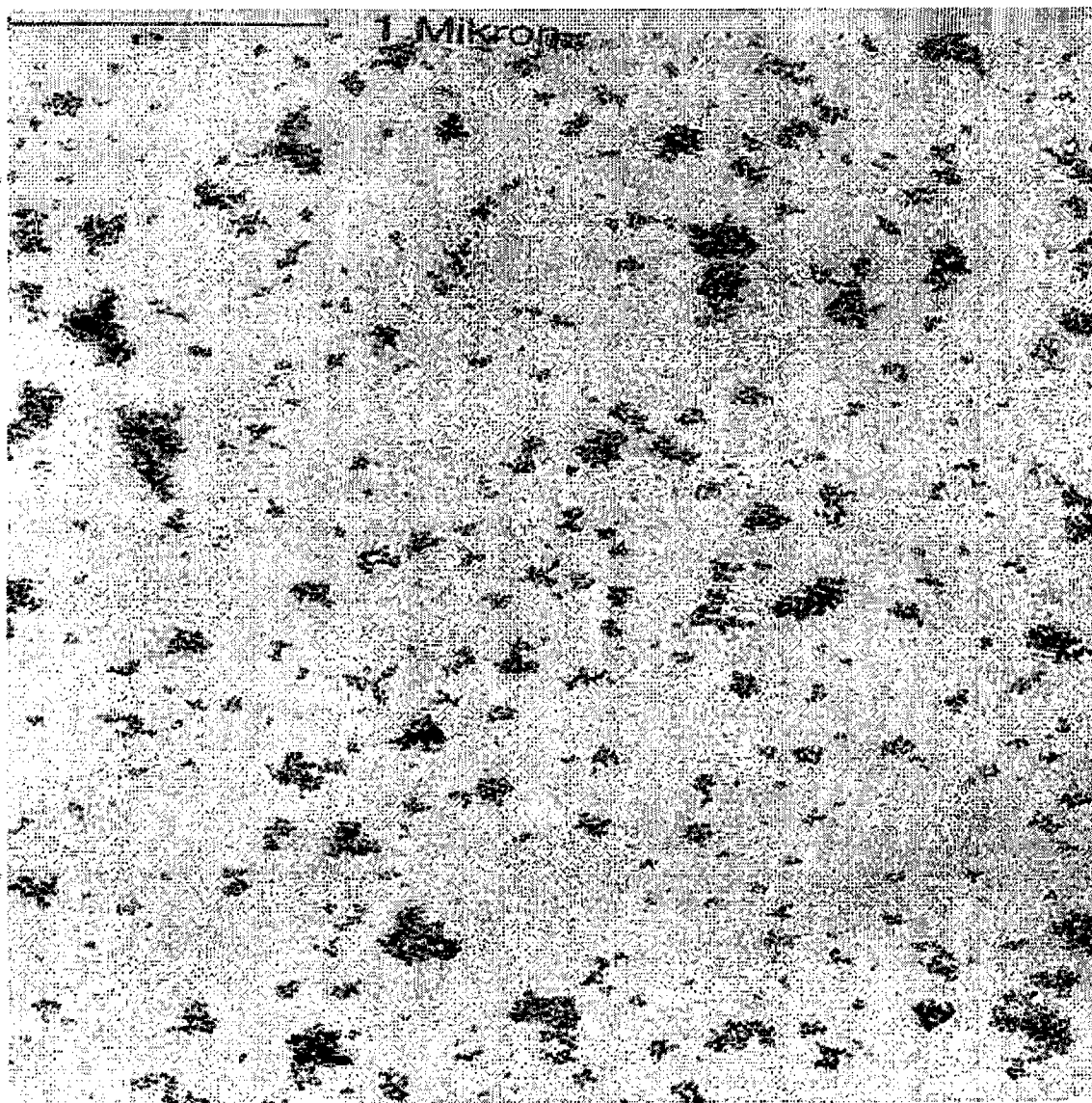


图 2

2K PU HS 清涂布液(流动曲线)

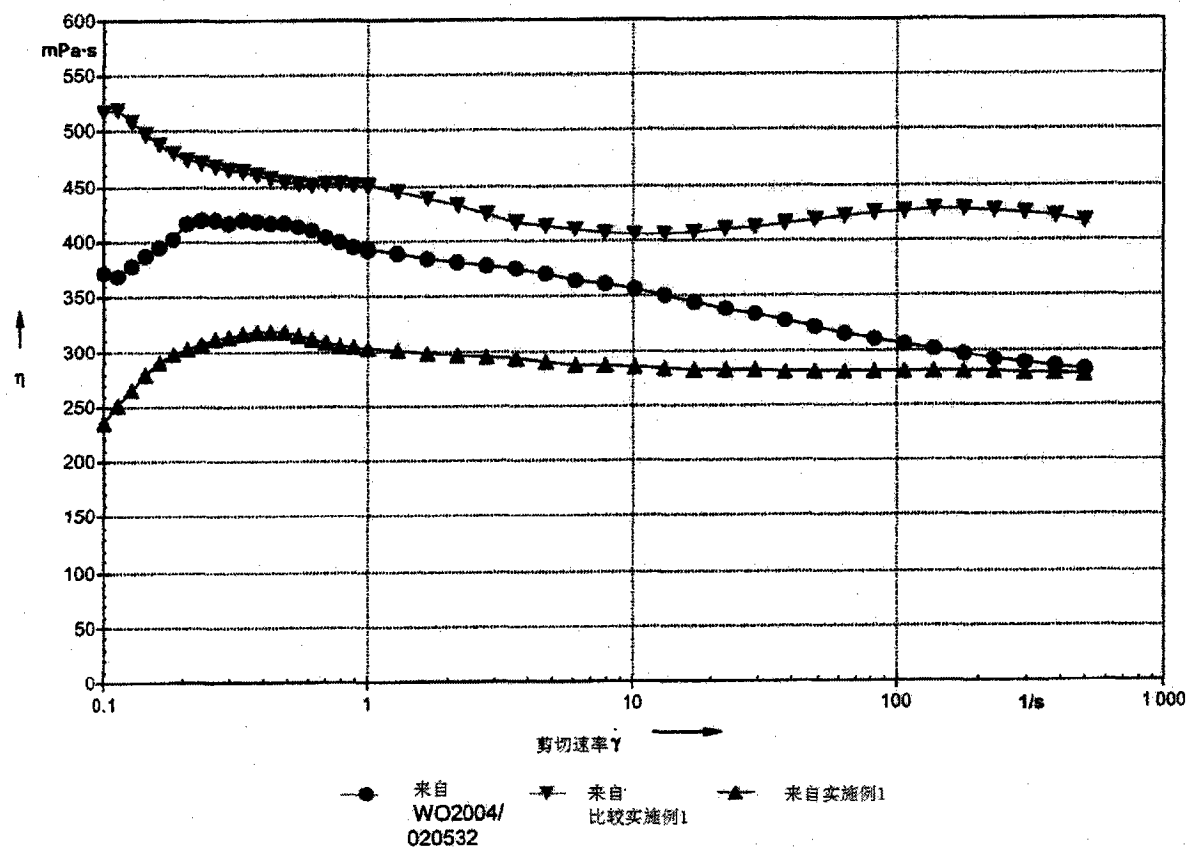


图 3