



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 020 987 A1** 2007.11.08

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 020 987.7**

(22) Anmeldetag: **04.05.2006**

(43) Offenlegungstag: **08.11.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C01B 33/12** (2006.01)  
**C09D 7/14** (2006.01)

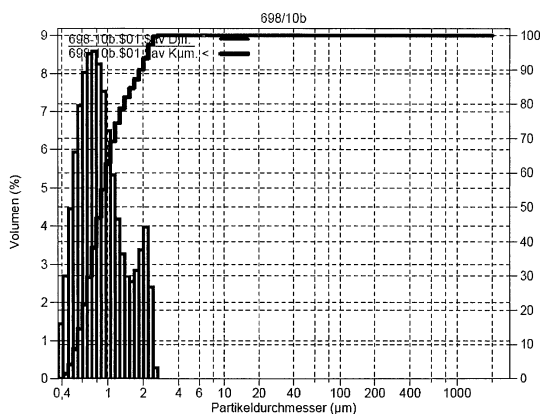
(71) Anmelder:  
**Degussa GmbH, 40474 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:  
**Michael, Günther, Dr., 63791 Karlstein, DE; Meyer, Jürgen, Dr., 63811 Stockstadt, DE; Ladwig, Thorsten, 63512 Hainburg, DE; Cavaleiro, Pedro, Dr., 41749 Viersen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Dispersion von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid**

(57) Zusammenfassung: Dispersion von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, welche ein silanisiertes strukturmodifiziertes Siliciumdioxid und ein Lösungsmittel enthält. Sie wird zur Herstellung von Lacken verwendet.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Dispersion von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Lacken.

**[0002]** Es ist bekannt, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Lacke einzuarbeiten. Aus dem Dokument Schriftenreihe Pigmente No. 18 (April 1980) Seite 5 ist bekannt, hydrophobes pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid (Aerosil® 972) zusammen mit Pigmenten und Füllstoffen einzuarbeiten. So wird zur Herstellung eines Klarlackes die Herstellung einer ca. 10%igen Paste in der jeweiligen Bindemittellösung empfohlen, wobei die üblichen Dispergiergeräte eingesetzt werden können. Die so hergestellte Paste wird als Reibgut für die weiteren Schritte zur Herstellung des Lackes verwendet.

**[0003]** Es ist weiterhin bekannt, silanisierendes, strukturmodifiziertes pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Lacke einzuarbeiten, wobei das Bindemittel mit Lösungsmittel vermischt und zu dieser Mischung das Siliciumdioxid mittels Hochgeschwindigkeitsmischer eingemischt wird. Die Mischung wird anschließend mittels einer Perlmühle dispergiert (WO 2004/020532).

**[0004]** Die bekannten Verfahren, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in das Lacksystem einzuarbeiten, haben den Nachteil, dass die derart hergestellten Klarlacke unerwünschte Haze beziehungsweise einen unerwünschten Grauschleier aufweisen.

**[0005]** Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem das pyrogen hergestellte Siliciumdioxid derart in Lacksysteme eingearbeitet werden kann, dass die Bildung von Grauschleier vermieden werden kann.

**[0006]** Gegenstand der Erfindung ist eine Dispersion von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass sie ein silanisierendes strukturmodifiziertes Siliciumdioxid und ein Lösungsmittel enthält.

**[0007]** In einer Ausführungsform der Erfindung kann die Dispersion zuzüglich Additive enthalten. Derartige Additive können beispielsweise Härter sein.

**[0008]** Das silanisierendes strukturmodifizierte Siliciumdioxid kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid sein. Das Siliciumdioxid kann in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, vorhanden sein. Bevorzugt kann der Feststoffgehalt 20 bis 40 Gew.-% betragen. Das silanisierendes, strukturmodifizierte, pyrogen hergestellte Siliciumdioxid ist bekannt aus dem Dokument WO 2004/020532.

**[0009]** Das silanisierendes, strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Siliciumdioxid kann Dimethylsilyl und/oder Monomethylsilylgruppen, vorzugsweise Dimethylsilylgruppen, auf der Oberfläche aufweisen.

**[0010]** Das erfindungsgemäß einsetzbare Siliciumdioxid kann die folgenden physikalisch-chemischen Parameter aufweisen.

BET-Oberfläche m <sup>2</sup> /g:	25–400
Mittlere Größe der Primärteilchen nm:	5–50
pH-Wert:	3–10
Kohlenstoff-Gehalt Gew.-%:	0,1–10
DBP-Wert %:	< 200

**[0011]** Das erfindungsgemäß einsetzbare silanisierendes, strukturmodifizierte Siliciumdioxid kann hergestellt werden, indem man ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid mit Dimethyldichlorsilan und/oder Monomethylsilylgruppen oberflächenmodifiziert und das oberflächenmodifizierte Siliciumdioxid strukturmodifiziert.

**[0012]** Das eingesetzte silanisierendes, strukturmodifizierte, pyrogen hergestellte Siliciumdioxid kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Siliciumdioxid sein, das hergestellt wurde aus einem pyrogen hergestellten Siliciumdioxid mit einer BET-Oberfläche von 200 ± 25 m<sup>2</sup>/g, das mit Dimethyldichlorsilan silanisierendes wurde und anschließend gemäß WO 2004/020532 strukturmodifiziert wurde. Dieses pyrogen hergestellte Siliciumdioxid ist als Aerosil® R9200 bekannt.

**[0013]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Dispersion die folgende Teilchengrößenverteilung der enthaltenden Teilchen an pyrogen hergestelltem silisiertem, strukturmodifiziertem Siliciumdioxid aufweisen:

20 bis 98 Gew.-% im Bereich von 0,01 µm bis 1,5 µm  
 2 bis 80 Gew.-% im Bereich von 1,5 µm bis 4,0 µm.

**[0014]** Insbesondere kann die Teilchengrößenverteilung sein:

60 bis 95 Gew.-% im Bereich von 0,2 µm bis 1,5 µm  
 5 bis 40 Gew.-% im Bereich von 1,5 µm bis 3,5 µm.

**[0015]** Die erfindungsgemäße Dispersion kann das Siliciumdioxid in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-% bevorzugt in einer Menge von 20 bis 40 Gew.-% enthalten.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Dispersion kann man herstellen, indem man das silanisierte, strukturmodifizierte, pyrogen hergestellte Siliciumdioxid mit dem Lösungsmittel vermischt und dispergiert.

**[0017]** In einer Ausführungsform der Erfindung kann man die Dispergierung mittels einer Perlmühle durchführen.

**[0018]** Als Lösungsmittel können organische Lösungsmittel eingesetzt werden.

**[0019]** Insbesondere können Lösungsmittel aus der Gruppe n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Styrol, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Diacetonalkohol, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Mesityloxid, Isophoron, Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Isobutylacetat, Methylglycolacetat, Butylglycolacetat, Ethyldiglycolacetat, Butyldiglycolacetat, Methoxypropylacetat, Ethoxypropylacetat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Diethylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylglycol, Propylglycol, Butylglycol, Ethyldiglycol, Butyldiglycol, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Ethoxy-2-propanol, 1-Isopropoxy-2-propanol, 1-Isobutoxy-2-propanol, Methylpropylenglycol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Schwefelkohlenstoff, 1-Nitropentan, 2-Nitropentan, Nitrobenzol oder N-Methyl-2-pyrrolidon einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

**[0020]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von lösemittelhaltigen Lacken, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße Dispersion eines pyrogen hergestellten Siliciumdioxides mit mindestens einem Härter und/oder mit mindestens einem Bindemittel vermischt und dispergiert.

**[0021]** In einer Ausführungsform der Erfindung kann man die Dispergierung mittels einer Perlmühle durchführen.

**[0022]** Wasserlösliche Lacke sind erfindungsgemäß ausgeschlossen.

**[0023]** Die Erfindung weist den Vorteil auf, daß ein geringerer Grauschleier in dem Klarlack festgestellt wird.

**[0024]** Weiterhin kann auf Grund der höheren Konzentration an Siliciumdioxid in der Dispersion ein deutlich höheres Volumen an Klarlack produziert werden.

#### Beispiele

**[0025]** Gemäß den Beispielen 1 bis 3 wird die silanisierte, strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselsäure Aerosil® R9200 mittels den bekannten Verfahren in ein Klarlacksystem eingearbeitet. Gemäß dem Beispiel 4 erfolgt die Einarbeitung des silanisierten, strukturmodifizierten pyrogen hergestellten Siliciumdioxides mittels der erfindungsgemäßen Dispersion.

**[0026]** Es zeigt sich, dass der erfindungsgemäß hergestellte Klarlack einen geringeren Grauschleier, sowie eine sehr gute Lackhomogenität aufweist.

**[0027]** Die [Fig. 1](#), [Fig. 2](#), [Fig. 3](#), [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#) zeigen die Partikeldurchmesser der in dem Lack enthaltenen Siliciumdioxidteilchen.

**[0028]** So liegen gemäß den Beispielen 1, 2 und 3 77 bis 85 Gew.-% der Teilchen zwischen 0,4 µm und 1,5 µm, während 15 bis 23 Gew.-% zwischen 1,5 µm und 4 µm liegen.

**[0029]** Gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel 4 weist der Lack einen deutlich geringeren Grobanteil auf. So liegen 90 Gew.-% der Teilchen in dem Bereich von 0,4 bis 1,5 µm und nur 15 Gew.-% der Teilchen zwischen 1,5 und 2,9 µm.

**[0030]** Dies bedeutet, dass der für den Haze beziehungsweise den Grauschleier verantwortliche Anteil an Teilchen von kleiner als 2,9 µm deutlich geringer ist.

Beispiel	1	2	3	4
----------	---	---	---	---

<b>Reibgut</b>	x4	x4	x4	
Macrynal SM 565 [g]	244	244	244	0
Methoxypropylacetat [g]	42	42	42	240

Butylacetat [g]	6	6	6	0
Solvesso 100 [g]	8	8	8	0
Xylol [g]	10,8	10,8	10,8	0
LA-D 1045 [g]	0	0	1,5	9
Dispers 652 [g]	0	3	1,5	9
AEROSIL R 9200 [g]	20	20	20	117
Summe [g]	330,8	333,8	333,8	375

<b>Dispergierung</b>	PM	PM	PM	PM
Umdrehungen pro Minute	3000	3000	3000	3000
Dispergierzeit [Minute]	60	60	60	60
Leistung [W]	220	230	250	160
Temperatur [°C]	42	42	42	25

Viskosität 0,1 1/s [mPa s]	-	-	-	315
Grindometer [µm]				< 10
Coulter d 50 [µm] ***	-	-	-	0,757
Coulter d 95 [µm] ***	-	-	-	1,948

<b>Stammlack</b>				x2
Macrynal SM 565 [g]	-	-	-	122
Reibgut [g]	-	-	-	32
MPA [g]				0,5
Butylacetat [g]				3
Solvesso 100 [g]				4
Xylol [g]				5,4
Summe [g]				166,9

Viskosität 0,1 1/s [mPas]	670	440	300	315
Grindometer [µm]	< 10	< 10	< 10	< 10
Coulter d 50 [µm] ***	0,821	0,911	0,938	0,736
Coulter d 95 [µm] ***	0,911	2,749	2,631	1,844

<b>Auflackung</b>				
Reibgut/ Stammlack	82,7	83,45	83,45	83,45
Härter	22,3	22,3	22,3	22,3

20°-Glanz	82,3	83,5	81,6	82,1
Haze	8	8	6	6
Schwarzzahl My ****	268	270	270	270
Farbtonbeitrag dM ****	15	12,5	14	13,6
Verlauf	gut	schlecht	gut	gut
Kratzfestigkeit im Vergleich zur AEROSIL®-freien Formulierung, Elcometer 1720**	gut	etwas besser	gut	gut
visuelle Beurteilung der Lackhomogenität	gut	starke Agglomeration	gut	sehr gut

LA-D 1045: Dispergieradditiv der Fa. Tego  
 Dispers 652: Dispergieradditiv der Fa. Tego  
 Macrynal SM 565: Acrylcopolymer, von Surface Specialties, USB  
 Solvesso 100: Aromatengemisch, Fa. Imperial Oil  
 PM: Dispermat SL 5, Fa. Getzmann  
 Bac: Butylacetat

\*) Grindometer 30 µm bedeutet: Lack unbrauchbar

\*\*) Technische Information No.1284, Degussa AG

\*\*\*) Die Proben wurden mittels Laserbeugung im Coulter LS230 Micro Volume Modul gemessen. Dazu wurde das reine Lacksystem bzw. das Lösemittel als Messmedium vorgelegt und einige Tropfen der Probe zugegeben.

\*\*\*\*) Technische Information No. 1204, Degussa AG

**[0031]** Die Dispergierzeit und das Reibgutvolumen sind nach den Beispielen 1, 2, 3 und 4 jeweils gleich.

**[0032]** Gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel 4 liegt der Gehalt an pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid konzentrierter vor, so daß bei gleichem Dispergieraufwand ein 5,8-fach höheres Volumen an Klarlack produziert werden kann.

### Patentansprüche

1. Dispersion von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie ein silanisier-tes strukturmodifiziertes Siliciumdioxid und ein Lösungsmittel enthält.

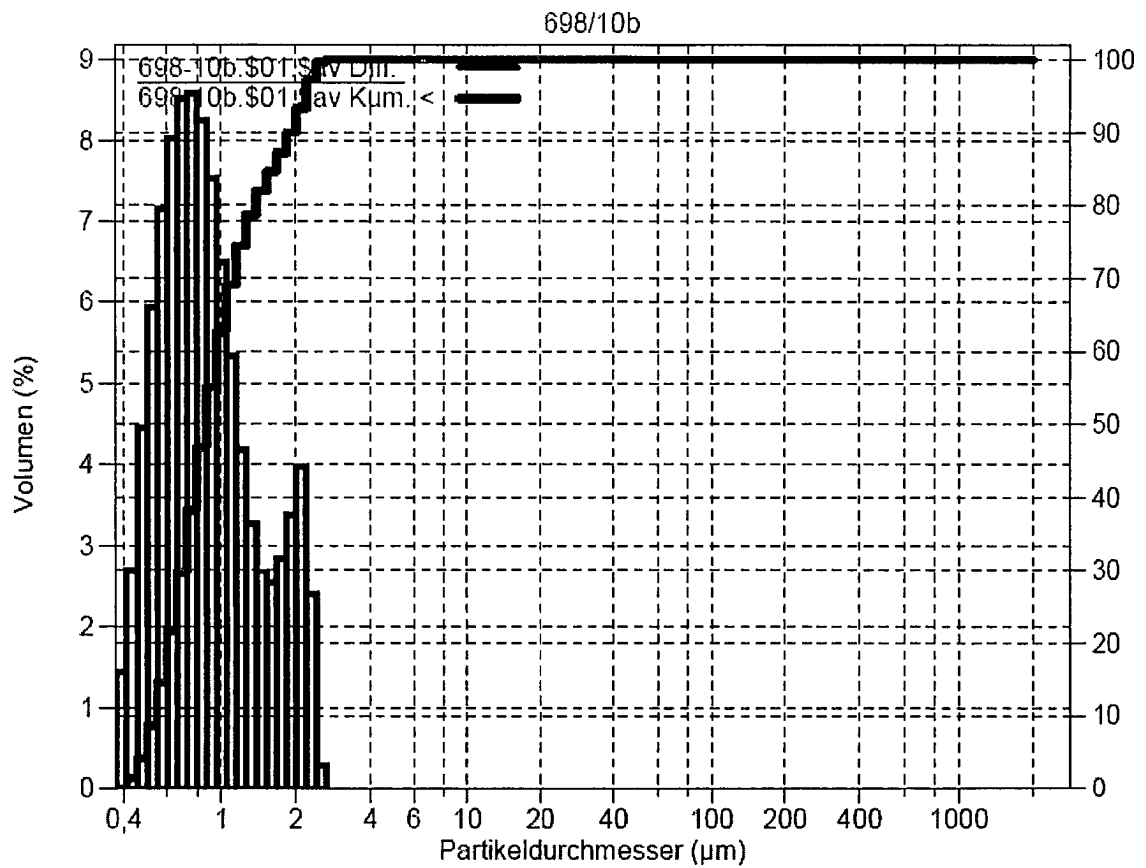
2. Dispersion von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Additive enthält.

3. Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelhaltigen Lacken, dadurch gekennzeichnet, dass man die Dis-persion gemäß Anspruch 1 mit mindestens einem Bindemittel vermischt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Härter hinzufügt.

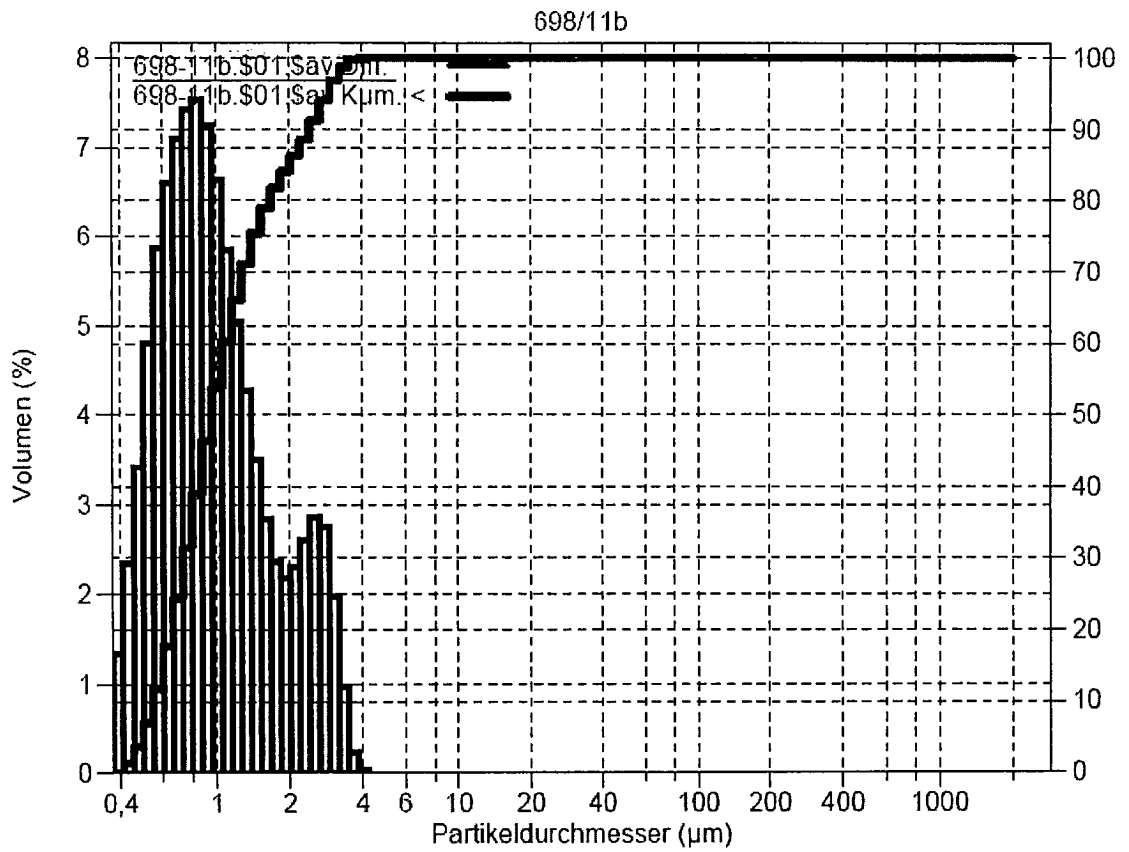
Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Beispiel 1, Lack

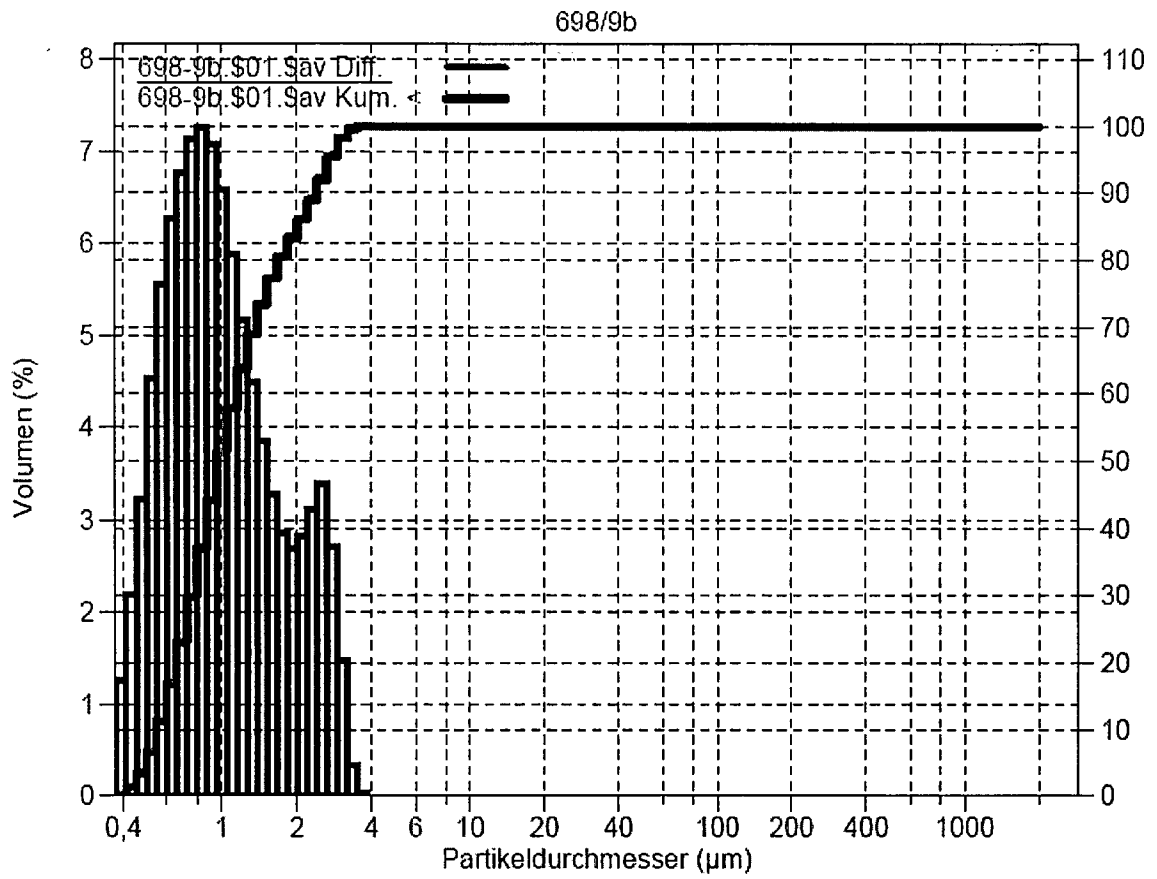
Figur 1



Beispiel 2, Lack

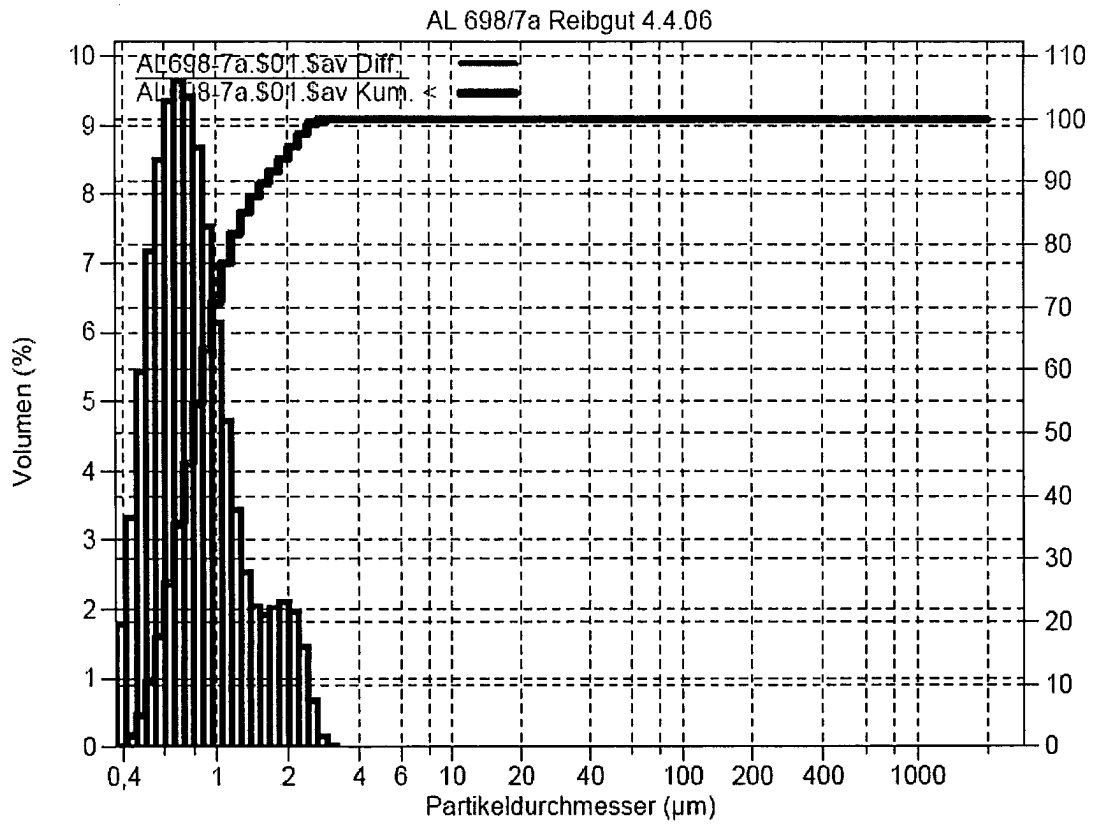
Figur 2





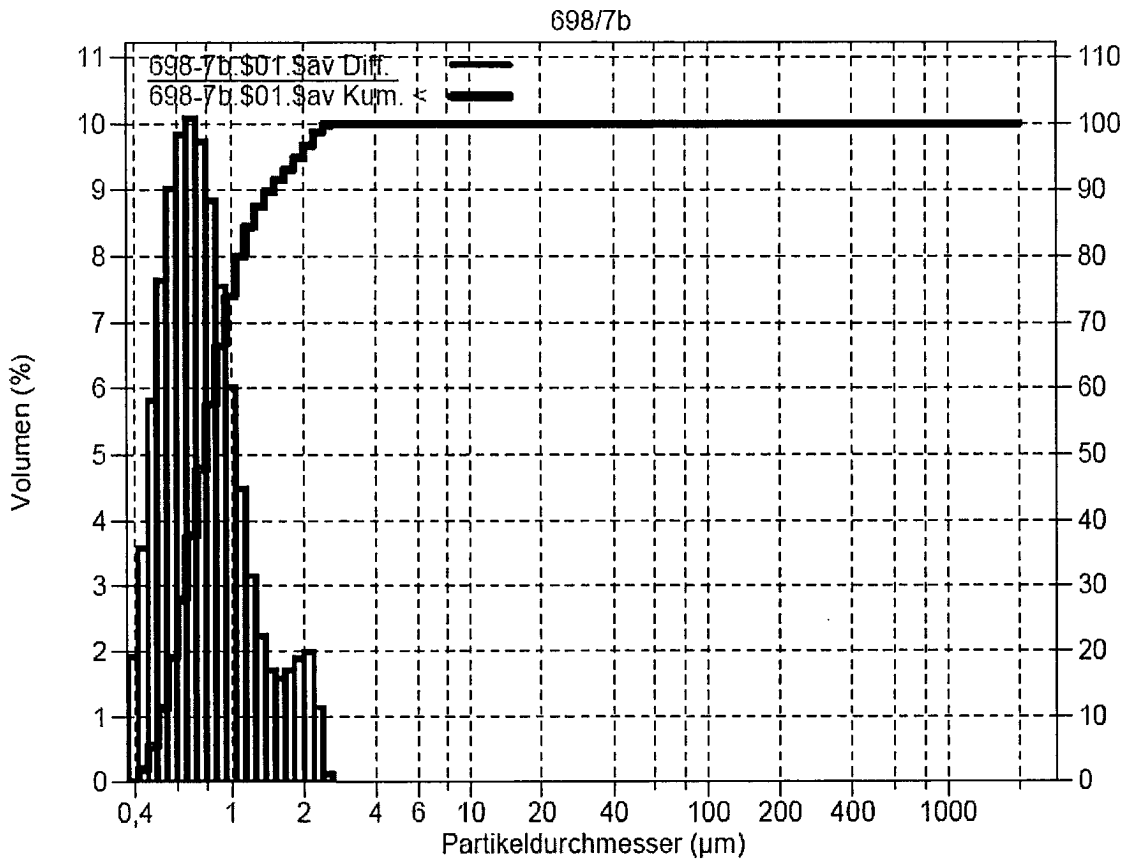
Beispiel 3, Lack

Figur 3



Beispiel 4, Reibgut

Figur 4



Beispiel 4, Lack

Figur 5