

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97126952

※申請日期：97年07月16日

※IPC分類：C09D167/06, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 新穎之凝膠塗覆調和物
(英) New gel coat formulation

7/17, 2006.01

9/16, 2006.01

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創德固賽有限責任公司
(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1.武夫剛 偉伯 2.尤瑞奇 賀茲

(英) 1.WEBER, WOLFGANG 2.HERTZ, ULRICH

地址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 詹姆士 透斯
(英) TOTH, JAMES

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 馬特 羅馬尼
(英) ROMAINE, MATT

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/07/20 ; 11/780,765 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97126952

※申請日期：97年07月16日

※IPC分類：C09D167/06, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 新穎之凝膠塗覆調和物
(英) New gel coat formulation

7/17, 2006.01

9/16, 2006.01

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創德固賽有限責任公司
(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1.武夫剛 偉伯 2.尤瑞奇 賀茲

(英) 1.WEBER, WOLFGANG 2.HERTZ, ULRICH

地址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 詹姆士 透斯
(英) TOTH, JAMES

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 馬特 羅馬尼
(英) ROMAINE, MATT

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/07/20 ; 11/780,765 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關新穎之凝膠塗覆組成物，同時涵蓋固化及未固化形式，尤其是新穎之船舶凝膠塗覆組成物，有關其製造方法且有關其用於塗覆暴露於光、水及溶劑之表面的用途。

本發明之額外優點及其他特色一部分列述於以下描述，而一部分可由在所屬技術領域中具有通常知識者檢視下文而得知或可由本發明實施方式習得。本發明之優點尤其可如所附申請專利範圍指出般地實現並得到。本發明可實現其他不同具體實施態樣，而其各種細節可於各種明顯態樣上加以修飾，而都不會偏離本發明。該描述本質上視為說明，而非限制。

【先前技術】

發明背景

凝膠塗料係為高性能樹脂，尤其是不飽和聚酯(UPE)樹脂，施加於產品/物件之外側以達美觀效果，而亦提供耐候性。凝膠塗料可為透明或有色。有色凝膠塗料一般含有高百分比之填料，諸如滑石、碳酸鈣、二氧化鈦或其他顏料。

於凝膠塗料(尤其是不飽和聚酯(UPE)樹脂)中使用發煙矽石係為古老且極熟知之技術。亦自1980年代早期開始採用沈澱矽石。在1985年，J. M. Huber Corporation 因於

觸變性不飽和聚酯調和物中採用沈澱及發煙矽石之組合物而獲頒美國專利編號 4,497,918。類似的船舶凝膠塗料係揭示於 US 200710001343。

發煙矽石及標準沈澱矽石兩者在使用於船舶用或其他腐蝕性環境用凝膠塗覆調和物時，皆具有限制。發煙矽石易於固化凝膠塗料中造成孔隙。孔隙之存在會逐漸損害耐腐蝕樹脂之品質，因為當暴露於光、水、溶劑等條件下時，孔隙度使得塗料易加速氣候老化及起泡。標準沈澱矽石可大幅減少孔隙之存在，但會導致較大之滲透壓，因而導致較快之氣候老化速率。

與沈澱矽石比較之下，發煙矽石更有效地增加黏度，更具觸變性，且提供更佳之透明度。另一方面，沈澱矽石優於發煙矽石之處包括較快速且剪切依賴性之分散、較低成本、較佳塗覆或鑄造勻平性及(在某些情況下)較低之黏度漂移。結果，在許多情況下採用發煙及沈澱矽石之摻合物，以達到兼具兩種矽石類型之優點。然而，此非凝膠塗料製造商可接受之情況，因為必須購買且儲存兩種不同類型之矽石，造成需要兩種不同之儲存裝置。此外，仍需至少部分使用價格遠高於沈澱矽石之發煙矽石。

已用以防止塗料移相(尤其是水運工具)之其他策略包括在水運工具模具表面施加起始透明凝膠塗覆組成物，接著在透明塗料後施加經著色且添加填料之凝膠塗覆組成物，或將經著色且添加填料之凝膠塗覆組成物施加於水運工具模具表面且以汽車外飾塗料塗覆完成之脫模水運工具零

件(例如船身)。此兩策略皆需要額外之時間及材料，且於完成之水運工具零件中導入額外需要之界面。

因此，總而言之，可以說極需要適於降低成本且簡化製程的新穎凝膠塗料。

【發明內容】

構成本發明基礎之一問題是提供一種完全或至少部分消除前述技術現狀之凝膠塗料缺點的新穎凝膠塗料。另一項目的係提供一種製備該種凝膠塗料之方法。

現在發明者出乎意料的發現此等問題可由本發明中所述且使用下述之沈澱矽石的凝膠塗覆組成物來解決，該沈澱矽石具有

- 150至250 m^2/g 之 BET 表面
- 大於或等於98.5重量%之 SiO_2 含量
- 小於或等於0.5重量%之 Na_2O 含量。

較佳具體實施態樣之詳細描述

本發明第一具體實施態樣係固化及未固化凝膠塗覆組成物，其包含至少一種沈澱矽石，該沈澱矽石具有

- 150至250 m^2/g 之 BET 表面
- 大於或等於98.5重量%之 SiO_2 含量
- 小於或等於0.5重量%之 Na_2O 含量。

本發明亦提供固化及未固化凝膠塗料，其包含在前述參數外彼此獨立地具有以下一或多項物化參數的沈澱矽石

:

- 小於或等於 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之電導率
- 0.1至 14 μm 之平均粒度

本發明另外提供一種製備固化及未固化凝膠塗料之方法，其包含至少一種沈澱矽石，該沈澱矽石具有

- 150至 250 m^2/g 之 BET 表面
- 大於或等於 98.5重量%之 SiO_2 含量
- 小於或等於 0.5重量%之 Na_2O 含量

其中該(等)矽石係與至少一種不飽和聚酯樹脂組合(例如混合)。

本發明亦提供一種製備固化及未固化凝膠塗料之方法，其中該沈澱矽石在前述參數外彼此獨立地具有以下一或多項物化參數：

- 小於或等於 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之電導率
- 0.1至 14 μm 之粒度

本發明另外提供塗覆有本發明固化及未固化凝膠塗料之產品/物件，及以本發明凝膠塗料塗覆物件之方法。尤其，較佳是在暴露於環境之最外層中包含本發明凝膠塗料之物件，諸如水運工具零件(船身等)。

本發明凝膠塗料顯示數項優於先前技術已知之凝膠塗料的優點。

其中一項重要之優點是本發明凝膠塗料不需使用沈澱及發煙矽石之混合物而顯示優異之應用性能。換言之，其中一項已解決之關鍵問題是現在可僅使用單一種填料，即

前述沈澱矽石，或至少大幅降低熱解矽石之量，因而大幅降低調和物之成本。

本發明凝膠塗料之另一項優點是其較習用凝膠塗料優異之性能。本發明凝膠塗料在暴露於光、水、溶劑等物時顯示例如改良之耐候性及起泡狀況。此外，在長時間暴露於水後，未發現凝膠塗料顏色有明顯改變。此種效果對深色尤其明顯。

因此，本發明凝膠塗覆組成物可因為該新穎填料而於較低成本下製得，且同時顯示改良之應用性能。

術語凝膠塗料、凝膠塗覆組成物及凝膠塗覆組成物在本發明係同義詞。本發明凝膠塗料包含至少一種樹脂，較佳係經預先增進（反應性）之樹脂，更佳為聚酯，特佳為不飽和聚酯且可為透明或有色。尤其，較佳本發明凝膠塗料係為船舶凝膠塗料，尤其是用以塗覆長期（例如一週或更久、一個月或更久或更長時間）浸泡於腐蝕性環境（諸如鹽或新鮮之水）中的水運工具（特別是大型水運工具）之船舶凝膠塗料。本發明固化及未固化凝膠塗料可包含多於一批之符合所述要求的矽石，且可包括其他添加劑，包括下文詳細揭示者。一般技術者明瞭如何固化凝膠塗覆組成物，例如於室溫且/或於加熱下。因此，基於本發明描述，一般技術者可製備本發明固化及未固化兩形式之凝膠塗料。如本發明所討論，本發明凝膠塗料、凝膠塗覆組成物及凝膠塗覆組成物係包括同者之固化及未固化兩形式。

較佳具體實施態樣中，本發明凝膠塗料係為有色凝膠

塗覆組成物且包含至少一種具有下列物化性質之沈澱矽石：

— 150至250 m^2/g 之 BET 表面，包括170、190、200、210及230 m^2/g ，

— 大於或等於98.5重量%之 SiO_2 含量，包括大於99及99.5重量%，

— 小於或等於0.5重量%之 Na_2O 含量，包括小於或等於0.4、0.2及0.1重量%。

在不受限於任一特定理論下，發明人認為本發明凝膠塗料之優異耐候性係由所使用之沈澱矽石所致。尤其是所使用之矽石的高純度，即比較標準沈澱矽石之高 SiO_2 含量及低氧化鈉含量，可能至少是所得優異性能的部分原因。因此，在本發明較佳具體實施態樣中，所使用之沈澱矽石具有以下一或多項：

i. 大於或等於99.0重量%之 SiO_2 含量，更佳為介於99.0及99.95重量%之間，最佳係99.0至99.9重量%且特佳係99.1至99.85重量%；

ii. 小於或等於0.5重量%之 Na_2O 含量，更佳為0.01至0.5重量%，再更佳為0.1至0.40重量%，最佳係0.01至0.30重量%，尤其較佳為0.01至0.20重量%且特佳為0.02至0.10重量%。

描述凝膠塗料中所使用之沈澱矽石之孔隙度且因此描述其增稠性質之特徵的參數係為 BET 表面。本發明凝膠塗料中使用之矽石的 BET 表面係為150至250 m^2/g ，較佳

係 160 至 210 m^2/g ，更佳為 170 至 200 m^2/g 且特佳 170 至 195 m^2/g 。

若所使用之沈澱矽石的整體鹽含量(即不僅是 Na_2O 含量)降至最低量，則可進一步改善本發明凝膠塗覆組成物之防變色(anti-blushing)效果。某些其他更典型的鹽係包括 SO_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 及 TiO_2 。整體鹽含量係由沈澱矽石之電導率來描述特徵。結果，於另一較佳具體實施態樣中，本發明凝膠塗料中所使用之沈澱矽石展現小於或等於 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之電導率，更佳為小於或等於 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，再更佳為 0.1 至 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，極佳為 1 至 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，特佳為 10 至 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，極特佳為 10 至 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 且最佳係 10 至 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

若所使用之沈澱矽石的平均粒度係於 0.1 至 14 μm 之較佳範圍，則可達成本發明凝膠塗料之另一改良。小粒子使得可製得光滑之塗層表面，另可貢獻塗層防刮磨性。較佳平均粒度係包括 0.5 至 10 μm ，更佳為 1 至 9 μm ，極佳為 2 至 8.5 μm ，特佳為 4 至 8.5 μm 。

所述之沈澱矽石亦作為觸變劑，在添加於凝膠塗覆組成物時，通常會改變其流變曲線之斜率，較佳係不會非期望地破壞固化凝膠塗覆組成物之性質。就此言之，沈澱矽石於本發明凝膠塗料中之量不特別限制，可視所需結果改變。在不限制下，典型量包括凝膠塗覆組成物之總重之 0.1 至 15 重量%，較佳係 0.5 至 10 重量%，且更佳為 0.5 至 2.5 重量%，包括 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12

、 13、 14及 15% 以及其間之所有值及子範圍。

本發明所採用之沈澱矽石產物包括於受控反應條件下藉以酸化劑(諸如硫酸)將鹼金屬矽酸鹽(諸如矽酸鈉)酸化所製備之合成矽石材料。沈澱矽石異於熱解矽石，熱解矽石亦稱為發煙矽石，係技術界所熟知，且係藉由四氯化矽蒸汽在氫氧焰中於高溫下水解而製備。熱解矽石之市售商標有諸如 Cab-o-Sil[®]及 Aerosil[®]。

符合可使用於本發明凝膠塗料之沈澱矽石係市售品，例如 Degussa[®] Corporation, Parsippany, NJ, USA 之 Sipernat[®] FPS-5。

除了前述沈澱矽石外，本發明凝膠塗覆組成物另可視情況包含至少一種無機及/或有機顏料。代表性顏料賦予顏色(包括白色或黑色)及不透明性至所揭示之凝膠塗覆組成物，通常製得之形式為乾燥顏料於相容性載劑中之糊劑或其他分散液，例如以分散液重量計約 15 至約 40 重量% 乾燥顏料固體。該顏料分散液亦可含有少量之潤濕劑、分散劑及抑制劑。適當之載劑樹脂包括不飽和聚酯樹脂、飽和聚酯樹脂、胺基甲酸乙酯二丙烯酸酯、丙烯酸聚矽氧或一般技術者所熟悉之其他載劑。可例如藉由將顏料及其他成份添加於載劑樹脂，之後於碾磨機中混合而製備該顏料分散液。代表性顏料包括經處理或未經處理有機或無機顏料及其混合物，諸如二氧化鈦、碳黑、氧化鐵黑、酞藍、酞綠、喹吡啶酮品紅、LF 橙、芳基化物紅、喹吡啶酮紅、紅色氧化物、喹吡啶酮紫、LF 櫻草黃、黃色氧化物及熟

習此技術者熟悉之其他顏料。適當之顏料係購自各個供應商，包括 Ciba Specialty Chemicals、Sun Chemical、Clariant 及 Cabot Corp。顏料較佳係使用足以提供所需厚度水準之不透明固化塗層的量，例如顏料分散液重量為凝膠塗覆組成物之約 1 至約 30 重量%，約 5 至約 25 重量%或約 5 至約 20 重量%。

此外，凝膠塗料可視情況包含至少一種其他補充填料如、黏土、研磨石灰石、雲母、滑石、三水合鋁、硫酸鋇、標準沈澱矽石、發煙矽石及諸如此類者。該補充填料亦可將觸變性賦予至本發明凝膠塗料。即使必須強調包含具有前述物化性質之沈澱矽石的本發明凝膠塗覆組成物可在不使用額外補充填料下製得，而不降低其性能，但其當然可視需要添加該等額外填料。該等填料之此等量不受限制，唯其一般添加量係凝膠塗覆組成物之約 5 至約 40 重量%。

若本發明凝膠塗料係為船舶凝膠塗覆組成物，則其較佳係充分不含水可攻擊(例如水可到達及水易變性)補充填料，使得固化塗層在長時間浸於水中後，不會展現塗料移相。該情況下之一般補充填料係包括切塊或碾磨之玻璃纖維、滑石、矽石、二氧化鈦、矽灰石、雲母、三水合氧化鋁、黏土、碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸鋇、硫酸鈣、硫酸鎂及硫酸鋇。雖然可容受少量之水可攻擊性補充填料，但較佳係於凝膠塗覆組成物中採用不大於約 2 重量%，且更佳為不大於約 1 重量%，包括不大於 0.8、0.5、0.3 及 0.1 重量%。

水可攻擊性補充填料。

本發明凝膠塗覆組成物之一組份係為高性能樹脂。任一組合之不飽和聚酯樹脂皆可採用於所揭示凝膠塗覆組成物中。代表性不飽和聚酯樹脂係揭示於美國專利編號 4,742,121、5,567,767、5,571,863、5,688,867、5,777,053、5,874,503 及 6,063,864 及於 PCT 公開申請案編號 WO 94107674 A1、WO 00123495 A1 及 WO 031101918A2。聚酯樹脂可自一或多種羧酸(諸如單、二-或多-官能性不飽和或飽和羧酸)或其衍生物(諸如酸酐、C-烷基酯等)與一或多種醇(比括單官能性、二官能性及多官能性醇)之縮合製備。羧酸或衍生物可例如為不飽和羧酸或衍生物與飽和羧酸或衍生物之混合物。該不飽和羧酸或其衍生物可例如具有約 3 至約 12 個，約 3 至約 8 個，或約 4 至約 6 個碳原子。代表性不飽和羧酸及其衍生物包括順丁烯二酸、反丁烯二酸、氯順丁烯二酸、衣康酸、檸康酸、亞甲基戊二酸、中康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯或酐。代表性不飽和羧酸及其衍生物包括順丁烯二酸、反丁烯二酸、反丁烯二酸酯及其酐。不飽和羧酸或其衍生物可以例如用以製得不飽和聚酯樹脂的酸或酸衍生物之約 20 至約 90 莫耳百分比，約 35 至約 75 莫耳百分比，或約 50 至約 65 莫耳百分比的量存在。該飽和羧酸及其衍生物可例如具有約 8 至約 18 個，約 8 至約 15 個，或約 8 至約 12 個碳原子。代表性飽和羧酸及其衍生物可為芳族、脂族或其組合，且包括琥珀酸、戊二酸、d-甲基戊二酸、己二酸、癸二酸、庚二酸、酞酸酐、

鄰-酞酸、異酞酸、對酞酸、二氫酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸或酐、四氫酞酸、六氫內-甲烯基-四氫酞酸或酐、十二碳烷二甲酸、耐地酸酐、順-5-降莖烯-2,3-二甲酸或酐、二甲基-2,6-萘二甲酸酯、二甲基-2,6-萘二甲酸、萘二甲酸或酐及1,4-環己烷二甲酸。其他代表性羧酸包括乙基己酸、丙酸、苯偏三酸、苯甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸及其酐。代表性芳族飽和羧酸包括鄰-酞酸、異酞酸及其衍生物。代表性脂族飽和羧酸包括1,4-環己烷二甲酸、六氫酞酸、己二酸及其衍生物。飽和羧酸或其衍生物可以例如用以製得不飽和聚酯樹脂的酸或酸衍生物之約10至約80莫耳百分比，約25至約65莫耳百分比，或約35至約50莫耳百分比的量存在。而且，芳族羧酸可例如用以製得不飽和聚酯樹脂之飽和酸或酸衍生物之0至100百分比，0至約50百分比，或0至約25百分比的量存在，且脂族羧酸可例如以用以製得不飽和聚酯樹脂之飽和酸或酸衍生物的0至100百分比，約50至100百分比，或約75至100百分比的量存在。

用以製得不飽和聚酯樹脂之代表性醇係包括烷二醇及氧雜烷二醇諸如乙二醇、1,2-丙二醇、丙烷-3-二醇、1,3-丁二醇、丁烯-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、環己烷-1,2-二醇、2,2-雙-(對-羥基環己基)-丙烷、5-降莖烯-2,2-二甲醇、2,3-降莖烯二醇、環己烷二甲醇及諸如此類者。具有新結構之醇，諸如1,2-丙烷二醇、2-甲基1,3-丙烷二醇、2,2-二甲基庚烷二醇、

2,2-二甲基辛烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇(新戊基二醇)、異戊四醇、二異戊四醇、三異戊四醇、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇、3-羥基-2,2-二甲基丙酸3-羥基-2,2-二甲基丙酯及諸如此類者可能較佳。單官能性醇亦可用以製備不飽和聚酯樹脂。代表性單官能性醇包括苄醇、環己醇、2-乙基己醇、2-環己基乙醇、2,2-二甲基-1-丙醇及月桂醇。當使用單官能性醇時，用量可例如低於用以製造不飽和聚酯樹脂之醇的約10莫耳百分比，或低於約5莫耳百分比。

不飽和聚酯樹脂可藉熟習此技術者所熟悉之酯化技術製備，例如藉由使用亦為熟習此技術者所熟知之觸媒(例如酯化或酯基轉移觸媒)。酯化過程一般係進行至聚酯達到對應於所需分子量的酸值。例如，最終酸值可為約7至約30，數量平均分子量(Mn)可為約800至約3600，且重量平均分子量(Mw)可為約1,300至約11,000。酸值可藉由增加反應溫度、進行反應歷經較長時間或藉由添加熟習此技術者所熟悉之酸中和劑而降低。

不飽和聚酯樹脂亦可藉由重量平均分子量約200至約4000之寡聚酯與二異氰酸酯及羥基烷基(甲基)丙烯酸酯反應以提供具有末端乙烯基之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯而形成，如前述美國專利申請案序號101521,225所述。胺基甲酸乙酯丙烯酸酯樹脂可於原狀態或與另一種不飽和聚酯樹脂(諸如脂族或芳族不飽和聚酯樹脂)之混合物形式使用。

雖不限制，但不飽和聚酯樹脂可例如佔凝膠塗覆組成物之約 25 至約 94 重量%，約 30 至約 89 重量%，或約 40 至約 79 重量%。

除了前文揭示之組份外，本發明凝膠塗料可包含下文所述之額外組份。

可使用反應性稀釋劑。代表性實例包括乙烯基苯(苯乙烯單體)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及非危險性空氣污染物(非-HAPS)反應性稀釋劑，諸如經取代苯乙烯(例如乙烯基甲苯、對-第三丁基苯乙烯、對-甲基苯乙烯或二乙烯基苯)；不飽和單官能性酸(諸如丙烯酸及甲基丙烯酸)與具有 1 至約 18 個碳原子之醇或多元醇之單-、二-及多官能性酯；及不飽和單官能性醇與具有 1 至約 18 個碳原子之羧酸或其衍生物的單-、二-及多官能性酯。其他適當之反應性稀釋劑包括例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、酞酸酯諸如酞酸二烯丙酯；三烯丙基氰尿酸酯；乙烯基醚；及諸如此類者。代表性丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯包括丁烷二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、伸乙基二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯(PPGDMA)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、四羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、異癸基甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(2-HEMA)、1,6己烷二醇二甲基丙烯酸酯(HDODMA)、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、甲基丙烯酸乙醯

基乙醯氧基乙酯(AAEM)及其丙烯酸酯相對部分。可使用反應性稀釋劑之混合物。較佳反應性稀釋劑包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙烯基甲苯、對-第三丁基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、EGDMA、2-HEMA及其混合物。反應性稀釋劑可例如佔凝膠塗覆組成物之約5至約50重量%，約10至約45重量%，或約20至約35重量%。

另一種可存在之組份是一或多種促進劑。使用於凝膠塗覆組成物之代表性促進劑係為推電子物質，幫助起始劑或觸媒分解，且增進或加速凝膠塗覆組成物於相對低溫(例如約0至約30°C之溫度)下之固化。代表性促進劑包括金屬化合物(例如有機酸之鈷、錳、鉀、鐵、鈮、銅及鋁鹽)；胺(例如二甲基苯胺、二乙基苯胺、苯基二乙醇胺、二甲基對甲苯胺及2-胺基吡啶)；路易士酸(例如氟化硼二水合物及氯化鐵)；鹼(例如氫氧化四甲基銨)；四級銨鹽(例如氯化三甲基苄基銨及氯化四羥甲基銨)；硫化合物(例如十二碳基硫醇及2-巯基乙醇)；二甲基乙醯基乙醯胺；乙醯基乙酸乙酯；乙醯基乙酸甲酯及其混合物。例如，可使用有機酸之鈷鹽來促進過氧化物觸媒之低溫分解及所揭示凝膠塗覆組成物之固化。較佳促進劑包括辛酸鈹、辛酸鉀、二甲基乙醯基乙醯胺、乙醯基乙酸乙酯、乙醯基乙酸甲酯及其混合物。促進劑一般用量係凝膠塗覆組成物之約0.05至約3重量%，或約0.05至約2重量%。

另一種可存在之組份是一或多種抑制劑。抑制劑幫助延長或保持未固化凝膠塗覆組成物之適用期，且包括自由

基抑制劑或清除劑，諸如醌(例如氫醌(HQ)、甲苯氫醌(THQ)、單-第三丁基氫醌(MTBHQ)、二第三丁基氫醌(DTBHQ)、萘醌(NQ)及單甲基醚氫醌(MEHQ))、丁基化羥基甲苯(BHT)、第三丁基兒茶酚(TBC)及諸如此類者。抑制劑之量可例如為凝膠塗覆組成物之約0.01至約0.5重量%，約0.01至約0.3重量%，或約0.01至約0.1重量%。

凝膠塗覆組成物亦可包括熟習此技術者所熟悉之其他佐劑，包括壓制劑、表面張力劑、空氣釋出劑、起始劑及觸媒。壓制劑可減少揮發性有機物釋出，且包括前述美國專利編號5,874,503所述之材料。當採用時，壓制劑之量可例如為凝膠塗覆組成物之最高達約2重量%，最高達約1.5重量%，或約0.1至約1重量%。

可添加表面張力劑以降低固化凝膠塗料之表面的表面張力，且包括聚矽氧，諸如二甲基聚矽氧、二甲基矽烷二醇之液體縮合產物、甲基氫聚矽氧烷、甲基氫矽烷二醇之液體縮合產物、二甲基聚矽氧、胺基丙基三乙氧基矽烷及甲基氫聚矽氧烷，及氟碳化物界面活性劑，諸如氟化鉀烷基羧酸酯、氟化烷基四級銨碘化物、羧酸全氟烷酯銨、氟化烷基聚環氧乙烷乙醇、羧酸氟化烷酯、氟化烷酯及磺酸全氟烷酯銨。代表性市售表面張力劑包括 BYK-306TM 聚矽氧界面活性劑(得自 BYK-Chemie USA, Inc.)、DC100 及 DC200 聚矽氧界面活性劑(得自 Dow coming co.)、MODAFO 系列之添加劑(得自 Solutia, Inc)及 SF-69 與 SF-99 聚矽氧界面活性劑(得自 GE silicones Co.)。當採用時

，界面活性劑之量可例如為凝膠塗覆組成物之最高達約1重量%，或約0.01至約0.5重量%。

另一種可存在之組份是一或多種空氣釋出劑。空氣釋出劑可幫助固化凝膠塗覆組成物，而不夾帶空氣且不會因而造成弱點或孔隙。一般空氣釋出劑包括聚矽氧或非一聚矽氧材料，包括聚矽氧消泡劑、丙烯酸聚合物、疏水性固體及以礦油為主之石蠟。市售空氣釋出劑包括 BYK-066、BYK-077、BYK-500、BYK-501、BYK-515及 BYK-555消泡劑(得自 BYK-Chemie USA, Inc.)。當使用時，空氣釋出劑之量可例如為最高達凝膠塗覆組成物之約1.5重量%，最高達約1重量%，或約0.1至約0.5重量%。

起始劑或觸媒可在施加於模具表面時添加至凝膠塗覆組成物，或可為可包括於提供於最終使用者之凝膠塗覆組成物中且在施加過程中活化之潛在起始劑或觸媒。代表性起始劑或觸媒包括自由基觸媒，諸如過氧化物觸媒(例如過氧化苯甲醯、甲基乙基酮過氧化物、枯烯過氧化氫及諸如此類者)、偶氮基烷觸媒及市售起始劑或觸媒，諸如 LuperoxTM DDM9及 DHD9觸媒(得自 Arkema)、HIGH POINTTM 90觸媒(得自 Chemtura)及 CADOXTM L50a觸媒(得自 Akzo Nobel)。代表性輻射活化或熱活化起始劑或觸媒包括 IRGACURETM 819起始劑(得自 Ciba Specialty Chemicals)及氫過氧化異丙苯。當使用時，起始劑或觸媒之量可例如為不飽和聚酯樹脂重量之約0.5至約3重量%，約1至約2.5重量%，或約1.2至約2重量%。

本發明凝膠塗料可藉由結合至少一種具有以下性質之矽石

- 150至210 m^2/g 之 BET 表面
- 大於或等於98.5重量%之 SiO_2 含量
- 小於或等於0.5重量%之 Na_2O 含量

與至少一種不飽和聚酯樹脂而製得。該沈澱矽石可另外具有以下一或多項物化參數：

- 小於或等於450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之電導率
- 0.1至14 μm 之粒度

較佳具體實施態樣中，本發明凝膠塗覆組成物可例如藉由依任何適宜之順序摻合不飽和聚酯樹脂與適當之沈澱矽石及其餘之成份而製備。適當之沈澱矽石可為市售產品，例如 Degussa[®] Corporation, Parsippany, NJ, USA 之 Sipernat[®] FPS-5，或可藉由調整市售沈澱矽石如 Sipernat[®] 22 LS Degussa[®] Corporation, Parsippany, NJ, USA 之 Na_2O 含量、鹽含量等而製得。鹽含量之調整可例如藉由延長或更有效之洗滌操作來完成。

若需要，可在完成摻合時添加部分或所有反應性稀釋劑，以產生具有較佳黏度之混合物(例如使用 Brookfield Engineering Laboratories 之 BROOKFIELD 黏度計及 Spindle No. 4 於 25 $^{\circ}\text{C}$ 測量約 2,000 至約 10,000 厘泊，約 3,000 至約 8,000 厘泊，或約 3,500 至約 5,000 厘泊之黏度)。可調整促進劑之量或可添加或調整抑制劑，以得到具有所需之膠凝及固化時間的凝膠塗覆組成物。凝膠塗覆組成物

亦可藉由混合顏料(例如顏料分散液)與習用透明凝膠塗覆組成物而製備，不需亦添加有害量之補充填料。

本發明另外提供塗覆有本發明凝膠塗料之產品/物件。塗覆可為部分或完全。尤其，較佳是在暴露於環境之最外層中包含本發明凝膠塗料之物件。特佳是塗覆有本發明凝膠塗料之水運工具車身。

待塗覆之產品/物件包括由塑料或其他材料製得之模塑物件。尤其是經塗覆之模塑物件(視情況經纖維強化)一般係藉著將凝膠塗覆組成物展佈於具有對應於物件負片型立體圖型之表面的模具表面上。固化後，凝膠塗覆組成物變成模塑物件之最外層，且變成暴露於環境。凝膠塗覆組成物藉數種技術中之任一種展佈於模具表面上(例如刷塗、手動堆置或噴霧)且通常為相當厚之層，例如最厚達約 0.8 mm 厚濕塗層。凝膠塗覆組成物施加至模具表面後，其至少部分固化。強化塑料載體(視情況經纖維強化)可隨之使用數種技術中之任一種(例如開放模具方法藉由刷塗、手動堆置或噴霧，或密閉模具方法藉由鑄造)施加於部分或完全固化凝膠塗覆組成物後方，使形成之層積結構固化並脫模。可經由使用自由基聚合起始劑而促進固化。

凝膠塗覆層確保耐候及耐磨性，若模塑物件經纖維強化，則亦可幫助掩蓋纖維強化圖案，此纖維強化圖案在固化期間因為纖維周圍發生本質樹脂收縮而致可能穿透凝膠塗料顯現出來。

凝膠塗覆組成物可以一或多層形式施加至模具表面且

使用熟習此技術者所熟悉之技術至少部分固化(若需要則逐層),包括前述開放模具或密閉模具方法。凝膠塗覆組成物的該一或多層可各例如具有約0.05至約0.8 mm之濕厚度。

可使用熟習此技術者所熟悉之技術在凝膠塗覆組成物後方形成一或多層形式之各種強化塑料載體材料。代表性強化塑料載體材料係包括經纖維強化塑膠(例如使用玻璃纖維布或玻璃纖維紗製得)、碳纖維複合材料、強化或未強化表面模塑複合物及其他強化或未強化塑料(諸如強化聚酯或強化環氧樹脂)。強化塑料載體固化前之總厚度可例如為約5 mm至約125 mm。

若需要,可在凝膠塗覆組成物及強化塑料載體之間施加一或多層中間層,諸如障壁塗層、表塗層或印刷阻斷劑。適當之中間層材料係熟習此技術者所熟悉,包括乙烯基酯、聚酯及環氧樹脂。該等中間層之濕厚度亦為熟習此技術者所熟悉,且可例如為約0.1至約3 mm。

塗覆有本發明凝膠塗料之產品/物件的典型實例包含船、風車、游泳池、浴缸及蓮蓬頭之零件、衛浴設備、水槽、水管、耐腐蝕設施諸如管線、槽、導管、煙囪、建材板,船例如海巡船、電氣零件、飛機及電子組件及其他承受光、水、溶劑或高溫之零件、汽車及應用外觀零件及諸如此類者。特佳係暴露於水之產品/物件。極佳係極長時間(例如至少一週)無間斷地暴露於水之產品/物件。

【實施方式】

以下實施例係說明本發明，而不應視為限制其範圍。

實施例

反應條件及本發明凝膠塗料中所使用之沈澱矽石的物理/化學數據係由以下方法決定：

BET 表面之測定

BET 表面係依 ISO 9277 測定。該方法係用以依照 BET 方法決定矽石及矽酸鹽之 N₂ 比表面積。使用此處所述之方法，測量值係於極特定分壓下由低溫氮吸附決定。以多點測定完成分析，且顯示在 0.05 至 0.2 分壓範圍 (p/p₀) 測量全部 5 點之下的線性行爲。

DBP 之測定

酞酸正丁酯 (DBP) 吸收值之測定係使用 DBP 吸收計依 DIN 53601 進行。其係用以評斷矽酸及矽酸鹽之液體吸附能力。

測定時，將特定量之矽酸或矽酸鹽導入吸收計 (Brabender Plastograph PL 3 S, Brabender Company, Duisburg) 之混合槽 (捏合器) 中。在固定混合下，以 4 ml/min 之固定投予速率下添加 DBP (具有計數機制 (ml) 用以固定送入 DBP 之電動活塞滴定管；Methrom 665)。轉子葉片之轉速係為 125 rpm。開始時，所測得之轉矩極低，但朝向試樣之液體吸

附能力的最大值時大幅增加。藉由達到 0.6 Nm 之轉矩，混合器及 DBP 進料藉電接觸而關閉。自滴定管之計數機制讀出 DBP 之 ml 消耗量。結果以 g/100 g 表示且另以濕氣含量校正。

$$\text{DBP 數值 [g/100g]} = \frac{V \times D \times 100}{E} + d$$

V = DBP 消耗 ml 數

D = DBP 之密度 (1,047 g/ml)

E = 試樣重量 g 數 (通常 12.5 g)

d = 濕度校正，g/100 g

濕度校正 d 係藉校正表決定。乾燥失重係根據此文件所述之方法決定。結果係參照乾燥材料以無小數之方式表示。

$$LOD [\%] = \frac{(m_{sp} - m_{LOD}) \times 10}{m_{sp}} \quad \text{校正表:}$$

乾燥失重[%]	,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

乾燥失重 (LOD) 之測定

依 ISO 787-2 測定矽石及矽酸鹽之乾燥失重。

移除塞子之稱量瓶於 105°C 爐中加熱至少 1 h。於乾燥器中冷卻且塞上塞子之後，於精密天平上稱重(至少)至準確至 0.01 g。10+1 g 之試樣以均勻層形式展佈於稱量瓶底部。再次插入塞子，充填之稱量瓶於 0.01 g (m_{sp}) 準確度下稱重。謹慎地打開稱量瓶且連同塞子(取下)一起於爐中在 105+2°C 加熱 2 h。之後，緩緩以塞子關上稱量瓶且使之冷卻於乾燥器中。稱量瓶於準確度 0.01 g 下稱重 (m_{LOD})。試驗結果以小數點以下一位表示；低於 0.1% 之值記為 "<0.1"。

m_{sp} = 原始試樣之重量 [g]

m_{LOD} = 乾燥失重後之殘留物重量 [g]

灼燒減量 (LOI) 之測定

1 g 矽石原始試樣材料於經稱皮重之鉑坩堝中準確稱重 (m_{sp}) 且於 1000°C 加熱 2 h。於乾燥器中在 P_2O_5 存在下冷卻之後，再次將坩堝稱重。計算灼燒減量後之重量 (m_{LOI})。

灼燒減量 (LOI) 係以下式表示：

$$LOI \quad [\%] = \frac{m_{sp} - m_{LOI}}{m_{sp}} \times 100$$

m_{sp} = 原始試樣之重量 [g]

m_{LOI} = 灼燒減量後之試樣重量 [g]

灼燒減量及 SiO_2 含量之測定

1 g 矽石原始試樣材料於經稱皮重之鉑坩堝中準確稱重 (m_{sp}) 且於 1000°C 加熱 2 h。於乾燥器中在 P_2O_5 存在下冷卻之後，再次將坩堝稱重。計算灼燒減量後之重量 (m_{GV})。

灼燒後之殘留物以去離子水潤濕，添加 2 ml HClO_4 (70% p.a.) 及 25 ml HF (40% p.a.)。試樣緩緩加熱至觀察到形成濃煙。添加另外 2 ml HF ，再次乾燥試樣。殘留物於 1000°C 加熱 1 h。於乾燥器中在 P_2O_5 存在下冷卻之後，將殘留物稱重 (m_{HF})。

SiO_2 含量係以下式表示：

$$LOI \quad [\%] = \frac{m_{GV} - m_{sp}}{m_{sp}} \times 100$$

$$SiO_2 \text{ 含量 } [\%] = \frac{m_{GV} - m_{HF}}{m_{GV}} \times 100$$

m_{sp} = 原始試樣之重量 [g]

m_{GV} = 灼燒減量後之試樣重量 [g]

m_{HF} = 以 HF 處理後之試樣重量 [g]

Na₂O 含量之測定

Na₂O 含量係藉火焰式原子吸收光譜儀測量。

3.0 g 原始試樣於鉑杯中準確稱重。試樣以去離子水潤濕，添加 5 ml 硫酸 (1 : 1) 及 25 ml 氫氟酸。試樣緩緩加熱至觀察到形成濃煙。當仍觀察到暗色殘留物形式之殘留有機物質時，試樣以 H₂O₂ 進行後處理。殘留物隨後以去離子水稀釋並溶解。溶液於有刻度之取樣管充填高達 50 ml。

將 0.2 ml 此溶液移至第二支管中，添加 2.5 ml CsCl 溶液 (w(Cs)=10%) 且充填去離子水至高達 50 ml。

製得 Na 含量為 0.1 mg/l、0.2 mg/l 及 0.3 mg/l 之其他溶液及空白溶液，以進行校正。

所有溶液皆藉火焰式原子吸收光譜法於 589 nm 波長下測量。

測量結果係為測量溶液中之 Na 含量。Na₂O 含量係以下式表示：

$$Na_2O \text{ 含量 } [\%] = \frac{c_{Na} \times V_{sp} \times D_F \times 1.348}{\left(W - \frac{LOI}{100} \times W\right) \times 1000} \times 100$$

c_{Na} = 於測量溶液中測得之 Na 含量 [mg/l]

V_{sp} = 體積 [l] = 0.05

D_F = 稀釋因數 = 250

W = 稱重之試樣 [g]

LOI = 灼燒減量 [%]

1.348 = 化學計量因數 (Na → Na₂O)

電導率之測定

依照 ISO 787-14，使用該方法個別測定矽石懸浮水溶液及萃取液之電阻率。

使用適量之試樣及去離子水，製得含量為 5 % (m/m) 之懸浮液。懸浮液之溫度隨之於恆溫器中調至 21°C，藉電導儀 (Metrohm 電導儀 660 或 LF 530，WTW) 及電導池 (Metrohm, modell 6.0908.110) 測量電導率。

將進行研究之 15 g 試樣及 285 g 去離子水藉精密天平稱入預先測定皮重之燒杯中。燒杯中之懸浮液充分攪拌，於室溫藉有桿之磁性攪拌器蓋上錶玻璃經 5 分鐘 (±10 秒)。將約 40 ml 懸浮液移入 50 ml 燒杯中，且使之於恆溫狀態下在 21±0.5°C 調整。參考溫度 21°C 亦用以調節電導儀。

將另外 40 ml 懸浮液置於第二個 50 ml 燒杯中，電導池藉由重複浸入此懸浮液中而以懸浮液預先潤洗。之後將電導池浸入調節至 21±0.5°C 之測量懸浮液中。自導電計讀

取之測量值與懸浮液於 21°C 之電導一致。

測量結果係為 5% 懸浮液 (m/m) 於 21°C 溫度的電導率， $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。若電導率 $\geq 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，則結果約修整至 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。若電導率 $< 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，則其約修整至 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

平均粒度之測定

平均粒度係依 ISO 13320-1 測定。所示之測定方法描述矽石及矽酸鹽於 0.04 及 2500 μm 之間的雷射繞射粒度分布的測量。使用 Fraunhofer 模型測定粒度之雷射繞射應用係基於粒子在全方向將光散射成不同強度圖案的現象。散射係視粒度而定。粒子愈小，散射角愈大。

所研究之試樣於測量前藉 500 μm 篩網預先過篩。此對經碾磨產物有效，個別產物不含 $> 500 \mu\text{m}$ 之物質。

開啓 Coulter LS 230 (Coulter Particle Size Analyzer, LS 230, Fa. Beckman-Coulter with Small Volume Module Plus-SVM and Ultrasonic Processor Sonic Vibra Cell, Model VC 70 T) 參見使用手冊中之製造商建議。自動完成儀器調整及偏差測量。若出現 "輸入試樣 (enter sample)" 訊息，則藉刮勺將預篩過之試樣置入分散流體內，直至達到以下濃度：

無 PIDS 之測量：測量濃度 $10\% \pm 2\%$

之後將分散液泵經個別模組，接著測量 1 分鐘，在以下條件下以超音波震盪另一分鐘：

超音波性能：25瓦(幅度約70%，過程中若需要則加以校正)

計時器：1分鐘

泵性能：75%

隨之開始測量粒度分布。

粒度值之平均值可個別以小數點以下一位記錄。若為經碾磨產物，則記錄經超音波震盪後之值(SVM-Module：在1分鐘超音波震盪之後)。

堆積密度之測定

依照 ISO 787-11，該方法係用以測量顏料及填料之敲緊密度及敲緊體積。

使用具有旋轉計數器及行程： (3 ± 0.1) mm 且具有速度： (250 ± 15) rpm 之敲緊體積計(Engelsmann, Ludwigshafen, STAV 2003)。待檢測之試驗物質係不在先前過篩下使用。於量筒中稱量特定量之試樣，施以1250次扣敲操作。此過程中，試驗物質逐漸致密。此方法之結果係為試樣之敲緊密度 [g/l]。敲緊密度 $D(t)$ 係以下式表示

$$D(t) = \frac{1000 \cdot m}{V}$$

其中

$D(t)$ 試驗物質之敲緊密度 [g/l]

V 敲緊後之體積 [ml]

m 試樣質量

實施例 1

爲了比較本發明固化不飽和聚酯凝膠塗料試樣與包含標準沈澱矽石之相同調和物，如下文所述製備海軍藍不飽和聚酯凝膠塗覆調和物。

使用沈澱矽石 Degussa[®] GmbH 提供之 Sipernat[®] FPS-5 製備本發明凝膠塗覆調和物。對照例包含兩種一般使用於不飽和聚酯凝膠塗料之沈澱矽石產物：Degussa[®] GmbH 提供之 Sipernat[®] 22LS 及 Huber Engineered Materials 提供之 Zeothix[®] 265。Zeothix 265[®]表示 US 4,497,918 所申請專利且使用之沈澱矽石，因此可與本發明凝膠塗料與 US 4,497,918 之凝膠塗料之間直接進行比較。所使用之沈澱矽石的性質係列示於下表。

表 - 1 : 分析數據

實施例	矽石	粒度 (μm)	DBP (g/100g)	BET (m^2/g)	敲緊密度 (g/L)	SiO ₂ (wt-%)	Na ₂ O (wt-%)	電導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
I-1	Sipernat [®] FPS-5	8.3	275	188	80	99.8	0.08	39
C-1	Sipernat [®] 22LS	11.6	269	159	92	99.4	0.6	654
C-2	Zeothix [®] 265	3.6	255	161	84	98.2	1.5	531

為製備凝膠塗覆組成物，使用 Ashland Distribution Co. & Ashland Specialty Chemicals Co., Columbus, OH, USA 製造之 Ashland Aropol S570，異酞酸新戊二醇酯 (ISONPG) UPE 樹脂作為基質樹脂。將該聚酯聚合物溶於 28 重量 % 苯乙烯 (反應性稀釋劑) 中。凝膠塗料不添加額外苯乙烯。添加 0.15 重量 % 之 BYK[®]-Chemie GmbH, Wesel, Germany 製造之 BYK[®] A555 (除氣劑) 且在與矽石分散前以玻璃棒混合。以 50 毫米科利斯槳片 (cowles blade) 藉 Dispermat 分散機於 5000 RPM 下分散矽石歷經 10 分鐘。矽石充填量為 4.50 重量 % 水準。將矽石分散液以 50 mm 科利斯槳片 (cowles blade) 於 3000 RPM 下分散 5 分鐘後，將該顏料分散液添加至樹脂。所使用之顏料分散液係為 Polytrend[®] 850-7240 酞藍 RS, Degussa[®] Corporation, Pasippany, NY, USA 製造，且其充填量為 10.0 重量 % 水準。包括於凝膠塗覆調和物之最終添加劑係為鈷促進劑，即 OMG[®], Westlake, OH, USA 製造之 12% 鈷觸媒 510。鈷係藉 50 mm 科利斯槳片 (cowles blade) 於 1000 RPM 下分散 1.0 分鐘。添加所有添加劑之後，最終苯乙烯濃度為 23.8 重量 %，產生凝膠塗料。表 2 提供所有成份之總表：

表 -2 用於各試樣之凝膠塗覆調和物的總表

材料	重量%
Ashland Aropol S570樹脂	85.225(72%聚合物，28%苯乙烯)
沈澱矽石	4.500
Polytrend® 850酞藍 RS	10.000
12%鈷觸媒510	0.125
BYK A555	0.150
總量	100

實施例 2

為比較本發明凝膠塗覆調和物 (I-1) 與技術現狀之凝膠塗覆調和物 (C-1 及 C-2) 之流變性質，如下測量各個如表 2 所述製備之凝膠塗料試樣的流變數據：

採用 Brookfield DV II+ ProViscometer 及 RV 心軸 #3 或 #4 (視試樣黏度而定)。於 2 及 20 RPM 下記錄黏度讀數。觸變性指數係以 2 RPM 下之黏度對 20 RPM 之黏度所計算之比例。起始黏度及觸變性值係詳列於表 -3。作為本發明調和物 I-1 之增稠填料的 Sipernat® FPS-5 之增稠能力及觸變性指數優於非本發明實施例 C-1 及 C-2 所使用之其他兩種矽石 Sipernat® 22LS 及 Zeothix® 265 的性能。此點相當特別，因為 Sipernat® 22LS 及 Zeothix® 265 係工業界熟知在不飽和聚酯凝膠塗料中之有效觸變增稠劑。下表 3 提供實驗結果之概要

表 -3：海軍藍凝膠塗覆調和物之起始黏度

實施例	矽石	黏度 (cp) @ 2 RPM	黏度 (cp) @ 20 RPM	觸變性指數
I-1	Sipernat [®] FPS-5	12550	3400	3.69
C-1	Sipernat [®] 22LS	9900	2890	3.43
C-2	Zeothix [®] 265	10850	3045	3.56

實施例 3

為測試保色性，以表-2所列之凝膠塗覆調和物製得經凝膠塗覆層積物。此情況下，使用 Norox[®] MEKP-9H，一種甲基乙基酮過氧化物 (MEKP) 起始劑 (NORAC[®], INC., Azusa, CA, USA 製造) 以固化凝膠塗料。將 1.25 重量 % MEKP 添加至凝膠塗料且手動攪拌。隨之藉垂伸桿將起始之凝膠塗料施加於 12" 乘 12" 玻璃板上，厚度 25 密耳 (0.6350 mm)。該板以 AXEL Plastic Research Laboratories, INC., Woodside, NY, USA 所製之 Axel XTEND[™] 818 脫模劑處理。於室溫固化 90 分鐘後，凝膠塗料以纖維強化聚酯層積物作為背襯。將四層飽含有 Ashland M625-2 (通用之鄰酞酸層積物樹脂) 之 1.5 盎司玻璃墊手動鋪置於凝膠塗料之後方。層積物樹脂以 Norox[®] MEKP-9 起始劑固化且於室溫固化 24 小時，之後於 60°C 後固化 4 小時。固化之後，將各板裁成四片 100 mm 乘 150 mm 尺寸之片材。

一片 100 mm 乘 150 mm 該試樣板保持作為標準物。另外三片試樣板在暴露於水後用以測試保色性。使用 BYK Gardner Color-View 決定各試樣板之 CIE L^* , a^* , b^* 色空間

。 CIE L^* , a^* , b^* 係為 CIE(Commission International d'Eclairage)於1976所推荐之國際色標度。 L^* 表示明度， a^* 表示紅/綠區，且 b^* 表示黃/藍區。 CIE L^* , a^* 及 b^* 經常以非正式縮寫 Lab 使用。在測試保色性之前，先測量試樣板之起始色彩值。取得四個起始色彩值且測量平均 Lab 值。一旦記錄起始色彩值，三片用以測試保色性之試樣板具有使用聚矽氧橡膠附著於板上凝膠塗料側面的5英吋聚氯乙烯(PVC)管。使聚矽氧橡膠乾燥48小時。聚矽氧橡膠乾燥後，將100 mL 去離子水添加至各 PVC 管，因此僅有凝膠塗料與水接觸。水與凝膠塗料之間的接觸區域為直徑50 mm 之圓。試樣板隨後置於攝氏65度爐中。在高溫下七日後，所測試之每一個矽石取出一片試樣板，記錄色彩改變。保色性測試十四日之後，取出其餘試樣板，測試色彩變化。在七日及十四日兩情況下皆針對各試樣板計算值 ΔE^* 值。 ΔE^* 係為試樣間之總色差。 ΔE^* 係等於 ΔL^* 、 Δa^* 及 Δb^* 值平方之和的平方根。

ΔE 值顯示色彩偏移， ΔE 愈小表示色彩偏移愈低，或試樣保色性愈佳。一般，人眼難以看出 ΔE 小於三之色差。表4至9詳列起始色度座標、經時效化之色度座標及 ΔE 。包括 Sipernat[®] FPS-5之本發明凝膠塗料 I-1與包含目前於不飽和聚酯中作為觸變增稠劑之沈澱矽石的非本發明實施例 C-1及 C2比較之下，顯示在保色性上有大幅改善。七日及十四日之 ΔE 個別列於表10。

表 -4 :

含 Sipernat[®] FPS-5之凝膠塗覆調和物 I-1於暴露於水 7日
後的比色計結果 :

數據類型	L*	b*	b*
起始色彩	4.0177	9.2978	-21.5712
第7日色彩	5.0657	9.9985	-22.5087

ΔE^* 值 : 1.5710

表 -5 :

含 Sipernat[®] FPS-5之凝膠塗覆調和物 I-1於暴露於水 14日
後的比色計結果 :

數據類型	L*	a*	b*
起始色彩	3.9547*	9.3453*	-21.4973*
第14日色彩1	4.4697*	10.0436*	-23.0816*

ΔE^* 值 : 1.8084*

*兩個不同板之平均值

表 -6 :

含 Sipernat[®] 22LS 之凝膠塗覆調和物 C-1於暴露於水 7日
後的比色計結果 :

數據類型	L*	a*	b*
起始色彩	3.8676	9.2527	-21.6003
第7日色彩	5.2033	10.2140	-24.3995

ΔE^* 值 : 3.2471

表 -7 :

含 Sipernat[®] 22LS 之凝膠塗覆調和物 C-1於暴露於水 14日
後的比色計結果 :

數據類型	L*	a*	b*
起始色彩	3.8917*	9.3128*	-21.4219*
第14日色彩1	5.1986*	10.2524*	-24.6845*

ΔE^* 值 : 3.6385*

*兩個不同板之平均值

表 -8 :

含有 Zeothix 265[®]之凝膠塗覆調和物 C-2在暴露於水 7日後
的比色計結果 :

數據類型	L*	a*	b*
起始色彩	3.9976	9.7336	-22.3296
第7日色彩	5.5198	11.0182	-26.0652

ΔE^* 值 : 4.2335

表 -9 :

含有 Zeothix 265[®]之凝膠塗覆調和物 C-2在暴露於水 14日
後的比色計結果 :

數據類型	L*	a*	b*
起始色彩	4.0745*	9.7408*	-22.5727*
第14日色彩1	5.5591*	11.0528*	-26.4257*

ΔE^* 值 : 4.3326

*兩個不同板之平均值

表-10：比色計結果之總表：

實施例	7日後 ΔE^*	14日後 ΔE^*
I-1	1.5710	1.8084
C-1	3.2471	3.6385
C-2	4.2335	4.3326

凝膠塗覆調和物 I-1、C-1及 C-2相對於暴露於去離子水的時間之保色性顯示其性能的明顯差異。表10確認本發明凝膠塗料在7日後以及在14日後皆展現極佳之保色性。觀察到之保色性損失低於對照例 C-1及 C-2所測量之一半。此意料外之改良係藉由使用本發明沈澱矽石來達成。本發明凝膠塗料因此達成本發明之目的，即使是僅使用單一種沈澱矽石來取代沈澱矽石與熱解矽石之混合物亦然。如實施例2所確認，流變性質亦優異，因此在沈澱矽石以外不再需要另外使用熱解矽石。

前文對本發明之說明提供了製造及使用之方式及方法，故任何熟習此技術者皆可因而得以製造及使用本發明，此種實現尤其提供為所附申請專利範圍之標的，該申請專利範圍構成原始說明之一部分且包括一種凝膠塗覆組成物，其包含至少一種具有以下性質之沈澱矽石

- 150至250 m^2/g 之 BET 表面
- 大於或等於98.5重量%之 SiO_2 含量
- 小於或等於0.5重量%之 Na_2O 含量。

本發明所使用之片語"選自"及諸如此類者係包括所指定材料之混合物。本發明所使用之術語諸如"含有"及諸

如此類者係意指"至少包括"之開放性術語，除非另有特定的說明。

本文所提及之所有參考資料、專利、申請案、測試、標準、文件、公告、手冊、書籍、文章等，皆以引用方式併入本文。當陳述數值極限或範圍時，包括端點。而且，數值極限或範圍內之所有值及子範圍皆如同明確指出般地包括於其中。

前文之說明係用以使熟習此技術者能製造並使用本發明，且係提供於特定應用及其需求之內容中。熟習此技術者可輕易明瞭較佳具體實施態樣之各種修飾，本發明所定義之一般原理可應用於其他具體實施態樣及應用，而不偏離本發明範圍。因此，本發明並不受限於所示之具體實施態樣，而是依循與本發明在此所揭示之原理及特色相符之最廣範圍。廣義言之，本發明內之某些具體實施態樣可能還未顯示本發明之每一項優點。

五、中文發明摘要

發明之名稱：新穎之凝膠塗覆調和物

新穎之凝膠塗覆組成物，尤其是新穎之船舶凝膠塗覆組成物，其製造方法及其用以塗覆暴露於光、水及溶劑之物件表面的用途。該凝膠塗料包含沉澱矽石，該沈澱矽石具有

- 150至250 m²/g 之 BET 表面
- 大於或等於98.5重量%之 SiO₂含量
- 小於或等於0.5重量%之 Na₂O 含量。

六、英文發明摘要

發明之名稱： New gel coat formulation

New gel coat composition, in particular new marine gel coat compositions, a process for their manufacture as well as their use to coat surfaces of articles exposed to light, water and solvents. The gel coats incorporate a precipitated silica having

- A BET surface of from 150 to 250 m²/g
- A SiO₂ content of more than or equal to 98.5 % by weight
- A Na₂O content of less than or equal to 0.5 % by weight.

十、申請專利範圍

1. 一種固化或未固化凝膠塗覆組成物，其包含至少一種樹脂及以組成物總重計為0.1至15重量%之至少一種沈澱矽石，該沈澱矽石具有

- 150至250 m^2/g 之 BET 表面
- 大於或等於98.5重量%之 SiO_2 含量
- 小於或等於0.5重量%之 Na_2O 含量。

2. 如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其中該至少一種沈澱矽石具有小於或等於450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之電導率。

3. 如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其中該至少一種沈澱矽石具有0.1至14 μm 之平均粒度。

4. 如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其中該至少一種沈澱矽石具有170至200 m^2/g 之 BET 表面。

5. 如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其中該至少一種沈澱矽石具有99.0至99.9重量%之 SiO_2 含量。

6. 如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其中該至少一種沈澱矽石具有0.01至0.5重量%之 Na_2O 含量。

7. 如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其中該至少一種沈澱矽石具有1至150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之電導率。

8. 如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其中該至少一種沈澱矽石具有2至8.5 μm 之平均粒度。

9. 如申請專利範圍第1項之未固化凝膠塗覆組成物，其包含至少一種不飽和聚酯樹脂。

10. 如申請專利範圍第1項之未固化凝膠塗覆組成物，

其包含至少一種重量平均分子量為1,300至110,000之不飽和聚酯樹脂。

11.如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其進一步包含至少一種無機顏料及/或至少一種有機顏料。

12.如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物，其中該樹脂經固化。

13.如申請專利範圍第1項之固化凝膠塗覆組成物，其包含至少一種聚酯樹脂。

14.一種製備如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物的方法，其包含結合該至少一種矽石與至少一種不飽和聚酯樹脂以形成凝膠塗覆組成物，接著隨意固化該組成物。

15.如申請專利範圍第14項之製備凝膠塗覆組成物的方法，其包含固化該組成物。

16.如申請專利範圍第15項之製備凝膠塗覆組成物的方法，其包含將該凝膠塗覆組成物施加於物件，接著予以固化。

17.如申請專利範圍第16項之製備凝膠塗覆組成物的方法，其中該物件係選自水運工具、風車、游泳池、浴缸、蓮蓬頭、衛浴設備、槽、水管、導管、煙囪、建材板、船、電氣零件、飛機組件及電子組件。

18.一種塗覆有如申請專利範圍第1項之凝膠塗覆組成物之物件。

19.如申請專利範圍第18項之物件，其中該凝膠塗覆組成物係經固化。

20.如申請專利範圍第19項之物件，其中該物件係經纖維強化。

21.如申請專利範圍第19項之物件，其中該物件係選自水運工具、風車、游泳池、浴缸、蓮蓬頭、衛浴設備、槽、水管、導管、煙囪、建材板、船、電氣零件、飛機組件及電子組件。

22.如申請專利範圍第19項之物件，其中該凝膠塗料包含聚酯樹脂且其中該物件係為水運工具船身。

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無