



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I444225 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：098141865

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl. : *B01F17/00 (2006.01)* *C09C1/30 (2006.01)*
C09C3/06 (2006.01) *C09D17/00 (2006.01)*
C09D1/00 (2006.01) *C09D5/08 (2006.01)*
C09D5/03 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/08 美國 61/201,179

(71)申請人：格雷氏股份兩合公司 (德國) GRACE GMBH & CO. KG (DE)
德國

(72)發明人：佛列特契爾 提摩西 E FLETCHER, TIMOTHY E. (GB)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56)參考文獻：

US 4687595

US 5041241

US 6083308

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：79 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

防蝕粒子

ANTI-CORROSIVE PARTICLES

(57)摘要

本發明係關於基於無機氧化物製品之防蝕粒子，其中無機氧化物製品係如由任意包含可為天然無機或有機物及其共軛物種之弱酸陰離子的多價金屬陽離子所修飾的氧化矽或氧化鋁。特別地，本發明係關於包含展現中孔性及/或巨孔性之無機氧化物或無機氧化物混合物的防蝕顏料粒子，使得在整個涵蓋 1 種以上氧化物之無機氧化物混合物所平均的平均粒徑，大於 2nm 且平均孔洞體積大於 0.2ml/g。本發明亦關於製造該粒子之方法並關於由該等所製之防蝕組成物。本發明進一步關於採用防蝕組成物於其上的物件。

The present invention relates to anti-corrosive particles based on inorganic oxide products such as silica or alumina modified with polyvalent metal cations optionally comprising anions of weak acids which may be inorganic or organic in nature and their conjugate species. In particular, the present invention is concerned with anti-corrosive pigment particles comprising inorganic oxides or mixtures of inorganic oxides displaying mesoporosity and/or macroporosity such that the average pore size, averaged over the mixture of inorganic oxides where more than one oxide is involved is greater than 2nm and the average pore volume is greater than 0.2ml/g. The present invention is also related to methods of making such particles and to anti-corrosive compositions made with them. The present invention further relates to articles to which the anti-corrosive compositions have been applied.

發明專利說明書

PD1096004D

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98141865

B01F 7/00 (2006.01)

※申請日：98.12.8

※IPC分類：C09K 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

防蝕粒子

ANTI-CORROSIVE PARTICLES

C09K 7/00 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

C09D 6/00 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於基於無機氧化物製品之防蝕粒子，其中無機氧化物製品係如由任意包含可為天然無機或有機物及其共軛物種之弱酸陰離子的多價金屬陽離子所修飾的氧化矽或氧化鋁。特別地，本發明係關於包含展現中孔性及/或巨孔性之無機氧化物或無機氧化物混合物的防蝕顏料粒子，使得在整個涵蓋 1 種以上氧化物之無機氧化物混合物所平均的平均粒徑，大於 2nm 且平均孔洞體積大於 0.2ml/g。本發明亦關於製造該粒子之方法並關於由該等所製之防蝕組成物。本發明進一步關於採用防蝕組成物於其上的物件。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to anti-corrosive particles based on inorganic oxide products such as silica or alumina modified with polyvalent metal cations optionally comprising anions of weak acids which may be inorganic or organic in nature and their conjugate species. In particular, the present invention is concerned with anti-corrosive pigment particles comprising inorganic oxides or mixtures of inorganic oxides displaying mesoporosity and/or macroporosity such that the average pore size, averaged over the mixture of inorganic oxides where more than one oxide is involved is greater than 2nm and the average pore volume is greater than 0.2ml/g. The present invention is also related to methods of making such particles and to anti-corrosive compositions made with them. The present invention further relates to articles to which the anti-corrosive compositions have been applied.

四、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。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於基於無機氧化物製品之防蝕粒子，其中無機氧化物製品係如由任意包含可為天然無機或有機物及其共軛物種之弱酸陰離子的多價金屬陽離子所修飾的氧化矽或氧化鋁。本發明亦有關於製造該粒子的方法及有關於由該等所構成的防蝕組成物。本發明進一步關於已應用防蝕組成物於其上的物件。

【先前技術】

已知有某些陽離子與陰離子具有腐蝕抑制性質，以及含有該等之化合物可被包含於期望提供對於金屬表面或構造的黏著及腐蝕抑制性質的防蝕組成物中。一般範例包括鈣、鎂、鋇、鋇、鋁、錳、鋅、鉛、鉻、銻及其他烯土元素的陽離子，同時一起包括如矽酸鹽、偏硼酸鹽、硼酸鹽、硼矽酸鹽、鉻酸鹽、鉬酸鹽、硝基酞酸鹽、磷酸鹽、磷酸、亞磷酸鹽、聚磷酸鹽、磷矽酸鹽、磷酸鹽與磷醯基羧酸鹽。

陽離子可與陰離子結合以形成微可溶性金屬鹽。陽離子或陰離子亦可化學性地與如彼等基於氧化矽或氧化鋁之無機氧化物結合，以製造離子修飾之防蝕化合物。此外，某些如以彼等氧化物型態之鉛及鋅金屬的陽離子，能夠強化防蝕組成物的防蝕性質。一般範例為一氧化鉛、紅鉛與氧化鋅。

當然，已熟知基於鉛化合物及鉻酸鹽之典型抑制劑係

相關於環境與健康和安全的考量且大部分已被淘汰，即使仍有鉻酸鹽持續被使用的應用，如在用於飛機應用之防蝕塗層及在線圈塗膜內以處理外部建築或如加爾發陸母 (Galvalume：鍍鋁鋅鋼板) 之金屬基板的特殊應用，在防蝕領域中對於進一步發展提供持續的推動。

然而對於鉛及鉻系化合物的許多取代物實際上已由其他如鋅之重金屬為基礎，進一步提高關於健康與安全和環境的憂慮。如銻之稀土元素被認為是提供較基於鉻者不會令人反對的顏料，反之不像鈣與鎂，若考慮錕與鋇則仍存在疑慮，即使第 IIA 族元素並不被認定為重金屬。

如上所述，抑制化合物可為少溶於水鹽之形式且例如可藉由粒子成長法及在適當條件下在所需之陽離子與陰離子存在下從漿體或溶液中沉澱來製備。可在或參照於美國專利應用第 4,247,526、4,139,599、4,294,621、4,294,808、4,337,092、5,024,825、5,108,728、5,126,074、5,665,149、6,083,308、與 7,220,297 號，及與美國專利應用第 2007/0012220、2007/0012220 與 2004/0168614 號以及英國專利第 825,976、914,707、915,512、1,089,245 號；德國專利第 2,849,712、2,840,820 與 1,567,609 號及歐洲專利第 522,678 號發現鉛與基於少溶性鹽之無鉻抑制化合物的一般範例及製備彼等之方法，此中整個事項係由參考文獻所結合。

抑制化合物亦可為如氧化矽、矽酸鹽、氧化鋁、鋁矽

酸鹽之粒子形式，其包含額外的抑制陽離子與陰離子。彼等抑制化合物可由例如在適當條件下在所需之陽離子與陰離子的存在下，氧化物之沉澱或膠體化的方法所製備。該抑制化合物的一般範例與用於製造彼等之方法，可在 US 4,849,297 及 GB 918,802 發現，此中整個事項係由參考文獻所結合。GB 918,802 提及具有超過 1：1 而通常在 2：1 與 5：1 間之 SiO_2 ：CaO 比例的沉澱矽酸鈣。US 4,849,297 提及含有具低表面積及吸油性之氧化矽且鈣含量為 6 至 9 重量% 之被表示為 CaO 的非晶型鈣。

基於無機氧化物之抑制化合物可二擇一地經由離子交換法所製造，其中預形成之氧化物的表面質子與羥基，藉由使氧化物與含有所需之抑制陽離子及陰離子的溶液接觸，再在適當條件下被取代。

用於製造該交換後氧化物的方法，可在或參照於 US 5,405,493、4,687,595、4,643,769、4,419,137、4,474,607、與 5,041,241，同時與 EP 0412686 中發現，此中整個事項係由參考文獻所結合。優先地，所提及之氧化物，具有 2nm 左右之平均粒徑，如矽膠為微孔性的。US 5,041,241 提及含微孔氧化矽之鈣的 2 種成分混合物。其他有關離子交換鋁矽酸鹽化合物的範例為 US 6,139,616 與 US 2004/0091963，此中整個事項係由參考文獻所結合。

當然，由以上所述，可在根據由其製備抑制化合物之溶劑或漿體的組成物及處理路徑的各種方法中，同時製備

基於少溶性鹽之抑制化合物與彼等基於無機氧化物的組合，原則上藉由所得之抑制化合物，使各種各樣的性質得以展現。

在許多情況下，防蝕中所採用之薄膜與塗層對水具有某種透過性，且認為由後述防蝕化合物所提供之腐蝕抑制機制包括化合物在水中逐漸溶解，並釋放離子做為活性抑制劑。為了使該系統在長時間下有效，故化合物之溶解度特別重要。若化合物太容易溶解，可能發生塗層之起泡且化合物將迅速耗盡；若溶解性不足則化合物將無效用。不論抑制化合物為少溶性鹽或基於無機氧化物，或二者之某種組合，適合於薄膜與塗層中所用之該化合物的一般溶解度，造成水性媒介中 10^{-5}M 至 10^{-2}M 左右的抑制離子濃度。

對於基於無機氧化物之抑制化合物，無機氧化物本身相對於抑制物質的提供可具有特定溶解度，其根據腐蝕抑制粒子被使用於例如氧化矽情況下之環境的特性，矽酸具有約 10^{-3}M 之背景溶解度且矽酸鹽濃度為 pH 依存性及例如在約 10.5 之 pH 下具有 10^{-2}M 的值。

然而有時認為彼等腐蝕抑制粒子的類型可作用來藉由與存在於該環境中做為額外或二擇一之對於基於溶解機制之行動機制的活躍離子的離子交換，以釋放抑制陽離子與陰離子於溶液中。然後腐蝕抑制離子之釋放速度受薄膜或塗層對於交換離子的透過性影響，此外或不受抑制離子之進入滲透水性環境中之溶解度影響。在該情況下，腐蝕抑

制離子將在該等塗層所欲之阻隔性質最差的區域，從無機氧化物被釋放至較大程度，因而導致性能特性的改善。

以上所提之防蝕化合物通常以乾燥粉末的形式使用，並利用清洗、乾燥及研磨操作，必要時加上額外的處理步驟，且粉末之平均粒徑通常約為 1 至 2 微米以上，即使可小於 1 微米。

在許多如塗層配方的實際防蝕系統中，在無鉛與無鉻之配方中所採用的防蝕顏料組合，其可能或不可能包括含其他重金屬的顏料。除開最適化操作，在某些情況下該組合亦可使配方之重金屬含量降低。該組合之一般範例可在美國專利第 6,485,549、6,890,648、7,033,678、7,244,780 及美國專利應用第 2002/0031679、2004/0224170、2007/0048550 及 2007/0088111 號；以及 EP1172420、EP1291453 及 EP1475226 和 WO2000022054 中發現，此中整個事項係由參考文獻所結合。

然而從較不令人反對之顏料可得之性能與性質，通常並非總是在與傳統之含鉛與鉻系統結合的程度，且對於想要降低或剔除彼等使用之含其他重金屬的顏料，則可能進一步在性能上造成拖累，故持續提供發現對傳統所用之顏料的改良替代物的推動之狀況。正在提升之考量亦有關於顏料製造的成本，係由關於顏料結合於其中之最終防蝕系統的提高能源成本與處理之容易度以及原料成本所產生。本發明試圖應付該等不同的議題。

【發明內容】

本發明係關於基於無機氧化物製品之防蝕粒子，其中無機氧化物製品係如由任意包含可為天然無機或有機物及其共軛物種之弱酸陰離子的多價金屬陽離子所修飾的氧化矽或氧化鋁。無機氧化物之混合物可被涵蓋做為多價金屬陽離子與弱酸陰離子的混合物。

關於所設想的組成物，第 i 種陽離子、陰離子或氧化物的莫耳數可分別由符號 m_i^c 、 m_i^a 與 m_i^o 代表。然後以在任何特殊組成物中所採用之整個所有陽離子、陰離子與氧化物的總和，提供各個成分、即陽離子、陰離子與氧化物，其中為了標示的便利，使用上橫槓來表示 1 種以上陽離子、陰離子或氧化物被涵蓋於顏料組成物中。因此：

$$\sum m_i^c = \overline{m_c}$$

$$\sum m_i^a = \overline{m_a}$$

$$\sum m_i^o = \overline{m_o}$$

其中 $\overline{m_c}$ 、 $\overline{m_a}$ 及 $\overline{m_o}$ 分別為陽離子、陰離子及氧化物的總莫耳數。同樣地， $\overline{m_{c,a}}$ 及 $\overline{m_{c,o}}$ 為陽離子分別結合陰離子與氧化物的總莫耳數；第 i 種陽離子、陰離子與氧化物的比例做為陽離子、陰離子與氧化物總莫耳數的分數係根據所欲之組成物來指定 c_i 、 a_i 與 o_i

$$\frac{m_i^c}{m_c} = c_i$$

$$\frac{m_i^a}{m_a} = a_i$$

及

$$\frac{m_i^o}{m_o} = o_i$$

以由以下方程式組所決定之莫耳所表示之構成產物的多價金屬陽離子 $\overline{m_c}$ 、無機氧化物 $\overline{m_o}$ 與陰離子 $\overline{m_a}$ 的總數目其中符號 a 與 n 係關於氧化物之每克的表面積及每 nm^2 氧化物之表面羥基數其包括：

$$\overline{m_c} = \overline{m_{c,o}} + \overline{m_{c,a}}$$

其中

$$\overline{m_{c,o}} = \frac{f \times s \times n \times \overline{m_o} \times M_o \times 10^{18}}{v_c \times N_A} = b \times \overline{m_o} \quad f \leq 1$$

及

$$\overline{m_{c,a}} = \frac{\overline{v_a} \times \overline{m_a}}{v_c} \times s = c \times \overline{m_a} \quad s > 1 \text{ 或 } s \leq 1$$

，並測定為其中 1 種以上氧化物的平均數，使用符號 b 及 c 以代表各方程式中不同項，同時具有表示所欲之陰離子對氧化物之比例 r 的關係：

$$\frac{\overline{m_a}}{\overline{m_o}} = \frac{1+b}{1+c} \times r \quad r \geq 0$$

使用基本限制為：

$$\overline{m_a} + \overline{m_o} + \overline{m_c} = 100$$

其中符號 f 提供以陽離子處理中所包括之表面羥基的理論比例，符號 s 決定陽離子與陰離子間之化學計量比及

符號 $\bar{v}_c$ 與 $\bar{v}_a$ 表示構成組成物之陽離子與陰離子的平均電價

並在各種情況下由以下形式所決定：

$$\bar{v}_i = \frac{\sum z_i \times u_i}{\sum u_i}$$

其中 z_i 與 u_i 為做為陽離子或陰離子、即 c_i 與 a_i 總數之部分的第 i 種陽離子或陰離子的比例， M_c 、 M_a 與 M_o 為陽離子、陰離子與氧化物的分子量或表示適當的平均值且 N_a 為亞佛加厥數。以上之方程式組及指定為 c_i 、 a_i 、 o_i 、 f 、 s 與 r 的值一起定義根據本發明所設想的組成物。

特別地，本發明係關於防蝕顏料粒子，其包含展現中孔性及/或巨孔性的無機氧化物或無機氧化物的混合物，以致於在整個涵蓋 1 種以上氧化物的無機氧化物混合物平均的平均孔徑大於 2nm，且平均孔洞體積大於 0.2ml/g。將看到通常涵蓋 1 種以上無機氧化物之至少 1 種無機氧化物將含有中或巨孔洞。本發明之防蝕粒子，根據所選擇之實際組成物，具有約 3 至 11 範圍的 pH 且溶解度一般落於約 10^{-5} 至 $10^{-2}M$ 的範圍內。

與已知顏料比較，本發明材料已被驚人地發現提供改良之防蝕性能，並對於其他塗布性質具有較低效果，如關於流變及薄膜熟成處理的性質。此外，在顏料製造期間，可達成降低之黏度而使得較高濃度的活性材料被處理。可理解顏料之設計亦使在放熱反應期間有較佳的溫度控制，使得溫度敏感相結構較容易地被製造。

本發明亦關於製造該粒子的方法且關於由該等所製之

防蝕組成物。防蝕組成物可為欲對金屬表面與構造提供黏著與腐蝕抑制性質且其中在防蝕性質方面要求改善之水性、非水性或無溶劑保護膜、底漆、塗層、黏著劑、密封劑、金屬預處理劑與其他表面處理膜。如此中所述，該等應用範圍全部以”塗層”單一名詞所包含。

【實施方式】

本發明係關於基於無機氧化物製品之防蝕粒子，其中無機氧化物製品係如由任意包含可為天然無機或有機物及其共軛物種之弱酸陰離子的多價金屬陽離子所修飾的氧化矽或氧化鋁。無機氧化物之混合物可被涵蓋做為多價金屬陽離子與弱酸陰離子的混合物。

如此中所定義，”無機氧化物”一詞表示金屬或類金屬的氧化物。金屬包括該等週期表上從硼至鉈畫一條對角線之左邊的元素。類金屬或半金屬包括該等在該線上的元素且亦包括矽。無機氧化物之範例包括氧化矽、矽酸鹽、氧化鋁、鋁矽酸鹽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鈾等，或其混合物。

無機氧化物可為球形至任何非球形的形狀，並可為凝膠、沉澱物、溶膠(膠體)、發煙形式或其他在本工藝中已知之普遍形式。該氧化物粒子可例如根據在或參照美國專利第 5,336,794、5,231,201、4,939,115、4,734,226、及 4,629,588 號，以及 DE 1,000,793、GB 1,263,945、DE 1,767,332、US 5,123,964、US 5,827,363、US 5,968,470、

2014 年 1 月 14 日

US 6,403,526、US 7,442,290、US 2004/0249049、US 2005/0228106 與 WO 1993017967 中所提的方法來製備，此中整個事項係由參考文獻所結合。詳細之製造氧化矽及其他氧化物粒子的相關方法與其性質亦可在如“氧化矽之化學(The Chemistry of Silica)”由 R. K. Iler, John Wiley & Sons, 1979 出版、“溶膠-凝膠科學(Sol-Gel Science)”由 C. J. Brinker 及 G. W. Scherer, 學術出版社, 1990 出版、“小粒子技術(Small Particles Technology)”由 J. E. Otterstedt 及 D. A. Brandreth, Springer, 1998 出版、“固體觸媒之製備(Preparation of Solid Catalysts)”由 G. Ertl, H. Knoezinger 與 J. Weitkamp, Wiley-VCH, 1999 出版、及“表面與膠體科學之百科全書(Encyclopedia of Surface and Colloid Science)”由 A. T. Hubbard, CRC 出版社, 2002 出版的教科書中發現，此中整個事項係由參考文獻所結合。該類例子亦可商業取得，例如來自 W. R. Grace & Co.-Conn. 以 SYLOID[®]、PERKASIL[®] 或 LUDOX[®] 的商標名稱。

必須注意的是如此中與申請專利範圍中所用，除非上下文清楚地指定以外，單數形“一個”、“以及”、“及”該“包括多數的指示對象。因此，例如提及“一種氧化物”包括多種該氧化物，而提及“氧化物”包括提及一種以上氧化物及其彼等精通於本工藝者已知的相當者等。

例如修飾說明所揭示之樣態中所採用的組成物中成分

的量、濃度、體積、處理溫度、處理時間、回收率或產率、流速及相似值與其範圍的“大約”，關聯於可能在例如經由一般測量與處理步驟；經由彼等步驟中的疏忽誤差；經由被使用來進行方法之成分中的差異；及類似的考量發生數值量上的差異。“大約”該詞亦涵蓋因具有特殊起始濃度或混合物之配方的熟成導致量的不同，以及因混合或處理具有特殊起始濃度或混合物之配方所導致量的不同。無論是否以“大約”該詞修飾與否，關於此之申請專利範圍包括彼等量的相當值。

關於所設想之組成物，第 i 種陽離子、陰離子或氧化物的莫耳數可分別由符號 m_i^c 、 m_i^a 與 m_i^o 代表。然後以在任何特殊組成物中所採用之整個所有陽離子、陰離子與氧化物的總和，提供各個成分、即陽離子、陰離子與氧化物，其中為了標示的便利，使用上橫槓來表示 1 種以上陽離子、陰離子或氧化物被涵蓋於顏料組成物中。因此：

$$\sum m_i^c = \overline{m_c} \quad (1)$$

$$\sum m_i^a = \overline{m_a} \quad (2)$$

$$\sum m_i^o = \overline{m_o} \quad (3)$$

其中 $\overline{m_c}$ 、 $\overline{m_a}$ 及 $\overline{m_o}$ 分別為陽離子、陰離子及氧化物的總莫耳數；同樣地， $\overline{m_{c,a}}$ 及 $\overline{m_{c,o}}$ 為陽離子分別結合陰離子與氧化物的總莫耳數。第 i 種陽離子、陰離子與氧化物的比例做為陽離子、陰離子與氧化物總莫耳數的分數係根據所欲之組成物來指定 c_i 、 a_i 與 o_i 。因此：

$$\frac{m_i^c}{m_c} = c_i \quad (4)$$

$$\frac{m_i^a}{m_a} = a_i \quad (5)$$

及

$$\frac{m_i^o}{m_o} = o_i \quad (6)$$

以由以下方程式組所決定之莫耳所表示之構成產物的多價金屬陽離子 $\overline{m_c}$ 、無機氧化物 $\overline{m_o}$ 與陰離子 $\overline{m_a}$ 的總數目其中符號 a 與 n 係關於氧化物之每克的表面積及每 nm^2 氧化物之表面羥基數，並測定為其中 1 種以上氧化物的平均數其包括：

$$\overline{m_c} = \overline{m_{c,o}} + \overline{m_{c,a}} \quad (7)$$

其中

$$\overline{m_{c,o}} = \frac{f \times s \times n \times \overline{m_o} \times M_o \times 10^{18}}{\overline{v_c} \times N_A} = b \times \overline{m_o} \quad f \leq 1 \quad (8)$$

及

$$\overline{m_{c,a}} = \frac{\overline{v_a} \times \overline{m_a}}{\overline{v_c}} \times s = c \times \overline{m_a} \quad s > 1 \text{ 或 } s \leq 1 \quad (9)$$

，使用符號 b 及 c 以代表各方程式中不同項，同時具有表示所欲之陰離子對氧化物之比例 r 的關係：

$$\frac{\overline{m_a}}{\overline{m_o}} = \frac{1+b}{1+c} \times r \quad r \geq 0 \quad (10)$$

使用基本限制為：

$$\overline{m_a} + \overline{m_o} + \overline{m_c} = 100 \quad (11)$$

其中符號 f 提供以陽離子處理中所包括之表面羥基的理論比例，符號 s 決定陽離子與陰離子間之化學計量比及符號 $\overline{v_c}$ 與 $\overline{v_a}$ 表示構成組成物之陽離子與陰離子的平均電價並在各種情況下由以下形式所決定：

$$\bar{v}_i = \frac{\sum z_i \times u_i}{\sum u_i} \quad (12)$$

其中 z_i 與 u_i 為做為陽離子或陰離子、即 c_i 與 a_i 總數之部分的第 i 種陽離子或陰離子的比例， M_c 、 M_a 與 M_o 為陽離子、陰離子與氧化物的分子量或表示適當的平均值且 N_a 為亞佛加厥數。以上之方程式組及指定為 c_i 、 a_i 、 o_i 、 f 、 s 與 r 的值一起定義根據本發明所設想的組成物。

特別地，本發明係關於防蝕顏料粒子，其包含展現中孔性及/或巨孔性的無機氧化物或無機氧化物的混合物，以致於在整個涵蓋 1 種以上氧化物的無機氧化物混合物所平均的平均孔徑大於 2nm，且平均孔洞體積大於 0.2ml/g。將看到通常涵蓋 1 種以上無機氧化物之至少 1 種無機氧化物將含有中或巨孔洞。

在考量本發明之無機氧化物的特性中，孔洞普遍根據尺寸分類。因此，具有低於 0.7nm 寬度之孔洞則被稱為超微孔洞，反之彼等具有低於 2nm 寬度之孔洞則被稱為微孔洞。落於約 2nm 至 50nm 之範圍中的孔洞，則被標示為中孔洞而彼等大於約 50nm 者則被認為是巨孔洞。

許多已知技術係被用來測定孔洞體積，其被表示為每單位重量的孔洞體積、孔隙度、空隙體積對總粒子體積的平均比例、孔洞尺寸與孔洞尺寸分布。理論技術係基於氣體、通常以氮氣的吸附/脫附，其中吸附等溫線與孔洞中濃度則被研究做為壓力以及水銀孔隙度的函數，其中測定強

迫水銀進入孔洞所需之壓力。

氣體吸附通常被認為最適合於約 2 至 50nm 範圍的孔洞。微孔洞的存在可能在頗低值之減壓下導致孔洞凝結(氣體壓力對飽和蒸汽壓的商數)，反之朝向中孔洞範圍的上半端並進入巨孔洞的區域，若發生毛細凝結、可能僅發生於太接近實際可測量值的減壓下。其他如氮氣或氬氣的氣體可有助於研究微孔洞區域。利用氣體吸附，測定基於可進入之孔徑範圍的孔洞體積。水銀與氮氣比重係有用於估計總孔洞體積與空隙度。

水銀空隙度對於氣體吸附於中孔洞範圍的上半區域可為有用的補充，且在巨孔洞範圍中為必要的。雖然原則上可採用壓力以進入中孔洞區域之較低範圍的孔徑，在該等條件下，粒子壓縮逐漸變成複雜的因素。

通常，彼等技術或該技術之組合能夠對於所提供之多孔固體估計孔徑，從其中可測定平均粒徑。彼等標準方法伴隨原則理論之詳細說明，可在如“吸附、表面積與孔隙度 (Adsorption, Surface Area and Porosity)”由 S. J. Gregg 與 K. S. W Sing, 第二版; 1982, 學術出版社, 倫敦出版，及“多孔固體與粉末之特徵說明：表面積，孔徑與密度 (Characterisation of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density)”由 S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, 2004, Springer 出版的內文中發現，此中整個事項係由參考文獻所結合。

本發明之防蝕粒子的平均孔徑通常會落於約 2nm 至約 100nm 的範圍中。較佳地，平均粒徑會落於約 3nm 與約 80nm 之間、於約 3 與約 70nm 之間、於約 3nm 與約 60nm 之間，最佳為在約 4nm 與約 50nm 之間。

本發明之防蝕粒子的孔洞體積通常會落於約 0.2ml/g 至約 3ml/g 的範圍中。更佳地，平均孔洞體積會落於約 0.3ml/g 與約 2ml/g 之間、於約 0.3ml/g 與約 1.8ml/g 之間、於約 0.3ml/g 與約 1.5ml/g 之間，而最佳為在約 0.4ml/g 與約 1.2ml/g 之間。

由於關於使腐蝕抑制劑結合於各式各樣的薄膜與塗層系統的能力，以及相對於耐腐蝕性之適合度的原因，在大多數情況下防蝕粒子之水性漿體的 pH 一般落在約 3 至 11 的範圍內，即使隨著課題中之塗層或薄膜的實際化學性質與金屬基材的特性，較低或較高值均可適合。由於相同的原因，溶解度一般會落於約 10^{-5} 至 10^{-2} M 的範圍內。彼等性質可藉由所選擇之實際組成物來調整。

將看到組成物可藉由陽離子、陰離子與氧化物成分的選擇；各陽離子、陰離子與氧化物之比例做為陽離子、陰離子與氧化物總數的分數、陽離子對陰離子之比例、陽離子對氧化物之比例的指定；然後由方程式組 7 至 11 之各成分類型比例的測定，來改變組成物。例如，若採用莫耳比例 85:10:5 之鈣 (Ca^{2+})、鎂 (Mg^{2+}) 與鋁 (Al^{3+}) 離子混合物，則 1 種具有 $200\text{m}^2/\text{g}$ 型表面積之中孔洞氧化矽、其中氧化

物每 nm^2 之羥基數 n 對於氧化矽表面一般為 4.5 nm^{-2} 及亞磷酸與正磷酸的等莫耳混合物，然後 $\overline{\nu}_c$ 及 $\overline{\nu}_d$ 分別為 2.05 及 2.5。可指定 f 為 0.1 的值，若酸鹽為所想要的則可指定 s 為 1 或少於 1 的值，若超過基礎的鹽為所欲的則大於 1，以及若欲同量的陰離子與氧化物則可指定 r 為約 2 的值。

在方程式 10 中的 r 值可選擇為 0。當不選擇為 0 時，一般該值將導致無機氧化物或多價陽離子所處理之無機氧化物成分，以至少防蝕粒子之 5 重量%的量存在。更佳地，該量為至少 10 重量%、至少 15 重量%、至少 20 重量%、至少 25 重量%及最佳為至少 30 重量%。

較佳陽離子為彼等鈣 (Ca^{2+})、鎂 (Mg^{2+})、鋅 (Zn^{2+})、錳 (Mn^{2+})，及如鈾 ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) 陽離子之稀土元素的陽離子，而其他適當陽離子可為鈷 (Co^{2+})、鉛 (Pb^{2+})、銦 (Sr^{2+})、鋰 (Li^+)、鋇 (Ba^{2+}) 與鋁 (Al^{3+})。在較典型之樣態中，多價金屬離子包括彼等鈣、鎂、錳、鋅、與如鈾之稀土元素。

陰離子成分包括各種有磷或無磷物質。含磷物質之範例包括亞磷酸、氫化磷酸鹽、磷酸鹽、磷酸、亞磷酸鹽、磷矽酸鹽、三與多磷酸、如 2-羥基膦乙酸、2-膦丁-1,2,4-三羧酸、膦酸鹽化順丁烯二酸與丙烯酸之寡聚物與聚合物、及其共寡聚物與共聚物之每分子含 1 個膦酸基的有機膦酸。其他範例包括如二膦酸之每分子含 2 個以上膦酸基的有機膦酸，如烷基甲烷-1-羥基-1,1-二膦酸，其中烷基可為已取代或無取代且含有 1 至 12 個碳原子，例如甲基-1-

羥基-1,1 二膦酸或丙基-1-羥基-1,1 二膦酸。每分子含 2 個以上 N-烯基膦酸基的胺化合物亦適當，如烷基基-二(烯基膦酸)，其中烷基可為已取代或無取代且具有 1 至 12 個碳原子，例如丙基、異丙基、丁基、己基或 2-羥乙基，及烯基可具有 1 至 5 個碳原子以及胺基-三(烯基膦酸)，如膦基-三(亞甲基膦酸)及膦基-三(丙烯基膦酸)。其他由胺化合物而來之適當胺基衍生物為如乙二胺-四(亞甲基膦酸)之烯基二胺-四(烯基膦酸)、如二乙三胺-五(亞甲基膦酸)之二烯基三胺-五(烯基膦酸)。

無磷物質包括矽酸鹽、硼酸鹽、硼矽酸鹽、偏硼酸鹽、鉬酸鹽、硝基酞酸鹽、過錳酸鹽、錳酸鹽、釩酸鹽、鎢酸鹽、每分子具有 1 個以上羧酸基之脂肪族與芳香族羧酸及羧酸鹽以及 2 至 24 個碳鏈長度，如乙酸、月桂酸、硬脂酸、草酸、杜鵑花酸與十四烷基二酸；以及羥基酸，其可為具有 1 個以上羥基之單羧酸，如乙醇酸、乳酸、苯乙醇酸、2,2-雙(羥甲基)丙酸、2,2-雙(羥甲基)丁酸、2,2-雙(羥甲基)正戊酸、2,2,2-三(羥甲基)乙酸與 3,5-二羥苯甲酸；如酒石酸之具有 1 個以上羥基之二羧酸及如檸檬酸之具有 1 個以上羥基之三羧酸。

無磷物質亦包括甲基丙烯酸、丙烯酸與順丁烯二酸酐或順丁烯二酸的聚合物以及如丙烯酸鹽-丙烯酸共聚物之其共聚物；如異丁烯-順丁烯二酸酐共聚物、苯乙烯-順丁烯二酸共聚物之烯烴-順丁烯二酸共聚物；如聚(乙烯基甲

基酯共聚順丁烯二酸)之乙烯基烷基酯-順丁烯二酸共聚物。

無磷酸物質進一步包括唑及其含 2 個以上雜原子的衍生物，如 1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、甲苯三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-胺基-5-硫醇基-1,2,4-三唑、1-胺基-1,2,4-三唑、1-胺基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-硫醇基-1,2,4-三唑、3-異丙基-1,2,4-三唑、苯并噁唑、2-硫醇苯并噁唑、咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯并咪唑、5-胺基-四唑、5-胺基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-胺基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、2-硫醇苯并咪唑、苯并噁唑、2-硫醇苯并噁唑與(2-苯并噁唑硫醇)丁二酸。

可用於修飾防蝕粒子的物質包括如胺與烷醇胺的鹼性物質。鹼性物質包括烷醇胺；其可為單烷醇胺、二烷醇胺、三烷醇胺，該等主要為乙醇胺與其 N-烷化的衍生物、1-胺基-2-丙醇與其 N-烷化衍生物、2-胺基-1-丙醇與其 N-烷化衍生物及 3-胺基-1-丙醇與其 N-烷化衍生物或其混合物。適當之單烷醇胺包括 2-胺基乙醇(乙醇胺)、2-(甲胺基)-乙醇、2-(乙胺基)-乙醇、2-(丁胺基)乙醇、1-甲基乙醇胺(異丙醇胺)、1-乙基乙醇胺、1-(甲)乙基異丙醇胺、正丁基乙醇胺、環己醇胺、環己基異丙醇胺、正丁基異丙醇胺、1-(2-羥丙基)-六氫吡嘧、4-(2-羥乙基)-嗎林與 2-胺基-1-丙醇。適當之二烷醇胺的範例為二乙醇胺(2,2'-亞胺基二乙醇

胺)、3-胺基-1,2-丙二醇、2-胺基-1,3-丙二醇、二異丁醇胺(雙-2-羥基-1-丁基)胺)、二環己醇胺與二異丙醇胺(雙-2-羥基-1-丙基)胺)。適當之三烷醇胺的範例為三(羥甲基)胺基甲烷。亦可使用環狀脂肪族胺，如嗎林、六氫吡啶及其 N-烷基衍生物以及脂肪胺。以上任何含磷、無磷或胺物質的混合物亦適當。亦包括具有胺官能性之唑衍生物，如 3-胺基-1,2,4-三唑。

其他適當之修飾劑包括有機官能性矽烷，其係本工藝中所熟知且具有通式 $\text{RSi}(\text{OR}_1)_3$ ，其中 R 一般為約 1 至 20 個碳原子的脂肪族或芳香族有機基，如丁基、己基、苯基等，其中 R 亦可含有雜原子，如乙如環氧基、丙烯酸鹽、甲基丙烯酸鹽、異氰酸鹽等之官能基形式的氮或硫。R₁ 一般為 1 至 7 個碳原子的較低烷基，如甲基、乙基或丙基等。亦可使用二與單烷氧基矽烷。一般範例包括甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、3-環氧丙基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯酸基氧基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β(胺乙基)-γ(胺丙基)三甲氧基矽烷、3-硫醇丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷與三[(3-甲氧基甲矽烷基)丙基]異三聚氰酸酯。

適當之修飾劑亦可為如氫氟酸鋁或鋁酸鈉之鋁化合物。其他有價值之修飾劑為通式 $(\text{RO}_3)\text{PO}$ 的烷基或芳機磷酸鹽酯，其中 R 基可為相同或不同，一般具有 1 至 20 個碳

原子且亦可含有如氮、硫或氧的雜原子。其中 2 個或 1 個 R 基分別為 H 的單-及二-烷基或芳基磷酸鹽酯亦可為適當的修飾劑。

較佳的陰離子成分為亞磷酸、氫化磷酸鹽、磷酸、三及多磷酸、硼酸鹽，與每分子含 1 個以上膦酸基的有機膦酸，如 2-羥基膦基乙酸；以及唑衍生物，如 1,2,3-苯并三唑、2-硫醇苯并噻唑與(2-苯并噻唑硫醇)丁二酸。關於後述之成分，將了解為無酸形式或任何其他部分被中和或完全被中和的形式，即在任何特殊情況下所採用之適當的共軛物種。

本發明亦有關於製造防蝕粒子的方法。本發明之防蝕粒子係藉由使所需之多價陽離子、無機氧化物與陰離子成分適當來源，以由前述之配方所決定之量接觸所製備。

多價陽離子之適當來源為任何不可溶、部分可溶或可溶之能夠在所選之條件下與無機氧化物及/或陰離子成分反應的陽離子化合物或鹽類，且包括氧化物、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽、乳酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽等。

陰離子之適當來源為任何不可溶、部分可溶或可溶之能夠在所選條件下與無機氧化物及/或陽離子成分反應之陰離子化合物或鹽類。其包括如磷酸之無酸型，或在磷酸之情況下如二氫化磷酸鹽、氫化磷酸鹽或磷酸鹽之其不同的共軛物種。該共軛物種可為單價或多價陽離子化合物或

鹽類的形式，如彼等鈉、鉀、銨、鈣、鋁及鎂。

無機氧化物成分可為預形成，或可使用成為無機氧化物之前驅物，如矽酸鈉、如四乙基原矽酸鹽之烷基矽酸鹽、氯化鋁、氫氧氯化鋁或鋁酸鈉，使得在防蝕粒子之製備期間發生氧化物或離子修飾氧化物的形成。

在某些情況下，陰離子可不使用於防蝕粒子的製備中，對應於先前所提之方程式 10 的情況，其中 r 量係選擇為 0。例如在陽離子處理之無機氧化物的情況下，彼等可由在所需之陽離子存在下氧化物之沉澱或膠化的方法所製備。其亦可由使預形成之氧化物與含有所需之抑制陽離子接觸所製備。由範例之方法，一般在室溫及由 pH 計所監控之 pH 下在水中攪拌氧化物。然後慢慢添加陽離子來源或陽離子（例如氫氧化鈣或鹼性碳酸鋅）同時不使 pH 上升太多（例如對氧化矽為 10.5 以上或對氧化鋁為 12 以上）。pH 需要夠高以除去質子但不高至溶解無機氧化物。可由觀察在整個鹼之添加後的時間期間得到該理解。當 pH 不再下降時，則交換結束。在該情況下由方程式 8 得到多價陽離子的比例。

其中在方程式 10 中 r 為 0 且防蝕粒子由 1 種以上無機氧化物所構成，則可藉由混合所需之預形成無機氧化物與離子修飾無機氧化物來進行製備。亦可藉由無機氧化物與離子修飾氧化物之同時形成來進行製備。

其中在方程式 10 中 r 不為 0 且陰離子被使用於防蝕粒

子之製備中，則可藉由混合如少溶性鹽、無機氧化物與離子修飾無機氧化物之預形成物質來製備防蝕粒子。亦可藉由混合所需之無機氧化物與離子修飾氧化物及抑制陽離子與陰離子的適當來源來製備粒子，使得少溶性鹽之粒子成長與製備發生於無機氧氧化的存在下。在該情況下，由方程式 7、8 與 9 決定多價陽離子對無機氧化物的比例，而由受方程式 11 限制之方程式 10 中指定 r 值來決定陰離子對無機氧化物的比例。

其中方程式 10 中 r 不為 0 則亦可由其中少溶性抑制鹽結合如矽酸鈉、如四乙基原矽酸鹽之烷基矽酸鹽、氯化鋁、氫氧氯化鋁或鋁酸鈉等成為無機氧化物之前驅物的方法來製備防蝕粒子，在氧化矽、氧化鋁及鋁矽酸鹽的情況下使得無機氧化物之沉澱或膠化、或簡單的形成發生，緊密地與抑制陽離子和陰離子結合。再者，由方程式組 7 至 11 決定成分之相關比例。

同樣地可製備陽離子與陰離子來源與成為無機氧化物之前驅物的混合物，使得少溶性化合物與氧化物之粒子成長、沉澱及/或膠化同時發生，緊密地彼此結合。

在許多情況下，以上所指出之反應最方便地在如水的適當溶劑中進行。在其他情況下，將較方便地藉由使用如乾粉混合、同步空氣研磨、或同步蒸汽研磨以及熱誘發固相反應的技術，混合多價陽離子、陰離子與無機氧化物來源或混合以固相混合粒子之預形成成分，來進行防蝕粒子

之製備。

藉以製備防蝕粒子的方法及對於所提之組成物組合之陽離子、陰離子與無機氧化物成分的特殊性質，可對於控制所製備之粒子型式與藉以產生處理之難易度有顯著的影響。

例如，在製備由鈣、磷酸鹽與預形成氧化矽所組成之防蝕粒子的製備中，反應混合物之黏度與粒子之化學相係隨著在其中成分混在一起的方式而異。若在水相中進行反應，則在所定之固體含量下由氧化矽成分所賦予的黏度將隨 pH 而異，且通常為在酸或鹼的條件下為最低。pH 將部分由磷酸鹽來源所決定，且若使用磷酸則可使其較酸，或若使用磷酸三鈉則使其較鹼。

同樣地，以某量添加例如氫氧化鈣之鈣離子來源於氧化矽與磷酸之漿體中，使得方程式 9 中 $\overline{m_{c,a}}$ 、陽離子結合陰離子之莫耳總數為 1:1 比例，即 s 為 $2/3$ ，然後磷酸鈣相一般將形成為鈣磷石。同時添加陰離子與陽離子成分於無機氧化物或氧化矽成分，亦將導致所提供之磷酸二鈣相的形成而 pH 不超過約 5 至 7。然而，方程式 10 中 r 值若選得不夠高，在粒子製備期間可能發生溫度上升並形成如三斜磷鈣石之其他相而非鈣磷石。

在其他方面，若希望有例如磷酸三鈣或氫氧磷灰石的第三磷酸鹽相，則可藉由提高反應進行之 pH；提高陽離子對陰離子之比例大於 1:1、一般可能為 1.5:1；添加酸成

分至陽離子成分；或同時添加陽離子與陰離子成分至所提
供之無機氧化物或氧化矽成分而 pH 超過約 5 至 7；或該等
途徑之組合來達成。

必要時，可加熱反應混合物至一般高至 95℃ 的溫度，
例如在長至 24 小時期間內從約 20℃ 至 95℃。可藉由各種
如簡單混合或高剪切力混合或該等技術之組合的傳統方
法，達成混合與反應混合物之均勻度。可批式或連續地進
行各種反應與處理。

可藉由傳統之洗淨、過濾、研磨與乾燥技術來如所需
或所欲地完成防蝕粒子的製備。例如，噴霧乾燥、驟沸乾
燥、濕式研磨、空氣研磨及蒸汽研磨所有技術均可被單獨
地或必要時組合使用。

必要時，可進一步以如 3-環氧丙基丙基三甲氧基矽烷
或 3-胺基丙基三甲氧基矽烷之有機官能基矽烷；如氫氧氯
化鋁或鋁酸鈉之鋁物種；及如磷酸辛酯之磷酸酯修飾氧化
物或離子修飾氧化物，被使用做為對於預形成氧化物的處
理或共軛於形成無機氧化物的前驅物。其可有助於加強防
蝕性能及與使防蝕粒子結合於其中之媒介的相容性。該步
驟亦可助於改良性質、影響粒子可被製備與使用如降低水
性或溶劑系媒介中之黏度的難易度。

可在以上製備順序中任一階段添加修飾劑，即使一般
在粒子形成後添加。一般以基於粒子重之高至 15 重量% 的
量添加其中所用之修飾劑，較佳為高至 10 重量% 而最佳為

高至 5 重量%。

可在水相中進行濕式研磨，亦可在非水相中進行。對於非水相之具體實施例，適當之溶劑可為任何普遍用於塗層應用的已知溶劑，如醇、酯、酮、二醇酯、芳香與脂肪烴，以及如 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、二甲亞碲、N,N-二甲基甲醯胺及 N,N-二甲基乙醯胺。由於其中粒子已存在成為適當小的粒子而非在水相中或在該相中粒子形成與成長的結果，由前述樣態所涵蓋的狀態，或由於在水相中研磨較大粒子，可藉由先前工藝已知之技術，將無機氧化物轉移成任何上述溶劑類別。範例即該等述於膠體與界面科學期刊 (Journal of Colloidal & Interface Science) 197, 360~369, 1998 A. Kasseh & E. Keh 著、"膠狀氧化矽從水之轉移入中等極性之有機溶劑 (Transfers of Colloidal Silica from Water into Organic Solvents of Intermediate polarities)" 及膠體與界面科學期刊 (Journal of Colloidal & Interface Science) 208, 162~166, 1998 A. Kasseh & E. Keh 著、"膠狀氧化矽從水之界面活性劑居中轉移入不相混合之弱極性溶劑 (Surfactant Mediated Transfer of Colloidal Silica from Water into an Immiscible Weakly Polar Solvent)" 或在美國專利第 2,657,149、2,692,863、2,974,105、5,651,921、6,025,455、6,051,672、6,376,559 號及英國專利第 988,330 號所敘述者，此中整個事項係由參考文獻所結合。多價陽離子、修飾成分及/或與少溶性鹽

之結合的導入，可發生於溶劑轉移前或在溶劑轉移後。

本發明之抗蝕粒子之平均粒徑可小於約 50 微米、約 20 微米、約 10 微米、約 9 微米、約 8 微米、約 7 微米、約 6 微米、約 5 微米、約 4 微米、約 3 微米、約 2 微米或小於約 1 微米。

顏料在水性、非水性或無溶劑保護塗層、表面塗層、底漆、黏著促進塗層、黏著劑、密封劑、薄膜、金屬預處理與其他表面處理膜、及其中要求黏著性與防蝕性質改進的溶液中有效用。如此中所述，所有應用領域均由單一名詞“塗層”所涵蓋。

保護塗層與黏著性促進塗層及塗層可基於用於防蝕之有機與無機化學的任何已知類型，例如耐溶劑、無溶劑與耐水環氧樹脂、聚酯樹脂、酚醛樹脂、如三聚氰胺-甲醛、尿素-甲醛或苯并胍胺樹脂之胺樹脂、乙烯樹脂、酸醇樹脂、氯化橡膠或環化橡膠、包括熱塑性、熱固性與自身交聯類型之丙烯酸與苯乙烯-丙烯酸化學性質、苯乙烯-丁二烯樹脂、環氧酯、照光硬化塗層、如富含鋅矽酸鹽的矽酸鹽系塗層、基於烷基矽酸鹽及/或膠狀氧化矽之熔膠-凝膠塗層、由有機官能基矽烷所衍生之薄膜、處理與塗層、以及如基於六氟矽酸鹽、六氟鋁酸鹽與六氟鈦酸鹽化學性質、膠狀氧化矽化學性質、溶膠-凝膠化學性質、矽烷化學性質者的酸性或鹼性金屬前處理溶液、以及如基於聚胺酯化學性質、環氧化學性質或照光硬化化學性質者的底漆前

處理溶液。

本發明之防蝕粒子可做用為用於塗層的過濾器並可以基於組成物高至約 40 重量% 的相對大量導入以被採用且基於乾薄膜重高至約 80 重量%。根據塗層之需求及特性，基於組成物約 1 至 10 重量% 範圍以上的相同量亦為合適的。抗蝕粒子亦可與再考量先前已知抗蝕技術結合使用。包含本發明之防蝕粒子之防蝕組成物與塗層，可由已知方法、技術與普遍採用於該組成物及塗層的材料化學性質所配製及製造。

實施例

提出以下實施例做為本申請發明之具體說明。然而應了解的是本發明並不限於實施例中所提出之具體詳細說明。

實例 1

藉由物理混合具有以 N_2 吸附所測定之約 1.6mls/g 孔洞體積的多孔性矽膠、微孔性矽膠與具有 1.5 微莫耳/g 氧化矽之鈣的鈣處理氧化矽，來製備防蝕顏料，其中所採用之矽膠亦為重量比 2 : 1 : 1 的微孔性。鈣處理氧化矽之製備包括 30 重量% 氫氧化鈣水性漿體的緩慢添加至 30 重量% 微孔性氧化矽漿體。在過濾、洗淨、乾燥與研磨成所欲的粒徑前，將所得最終產物在 90℃ 下熟化 4 小時。多孔型氧化矽、微孔性氧化矽與鈣處理氧化矽可得為 SYLOID®244、SYLOID®AL1 與 SHIELDEX®AC3，均取得自 W.R. Grace &

Co. Conn.。

實例 2

以 15 重量 % 之氫氧化鈣水性漿體，以對應於 0.125 微莫耳 /g 氧化矽的鈣含量的量，藉由緩慢添加處理具有中孔性及如以 DBP 所測定之約 180 吸油度之 20 重量 % 沉澱氧化矽的水性漿體。在過濾、洗淨、乾燥與研磨成所欲的粒徑前，將所得最終產物在 90℃ 下熟化 4 小時。沉澱氧化矽可得為 PERKASIL® SM 604，取得自 W.R. Grace & Co. Conn.。

實例 3

以 30 重量 % 之氫氧化鈣水性漿體，以對應於 1.5 微莫耳 /g 氧化矽的鈣含量的量，藉由緩慢添加處理 30 重量 % 微孔性氧化矽的水性漿體。在過濾、洗淨、乾燥與研磨成所欲的粒徑前，將所得最終產物在 90℃ 下熟化 4 小時。以 11 重量份沉澱氧化矽對 1 重量份鈣處理氧化矽的比例物理混合此產物與具有中孔性及如由 DBP 所測定之約 180 吸油性的沉澱氧化矽。沉澱氧化矽可得為 PERKASIL® SM 604 而鈣處理氧化矽可得自 SHIELDEX® AC3，二者均取得自 W.R. Grace & Co. Conn.。

對於實例 1 至 3 之防蝕測試在聚酯線圈塗層中，在森式鍍鋅鋼測試板上進行，該測試板已知為已由得自 Chemetall GmbH, 法蘭克福之 TP10475 之以無鉻前處理所處理者。含聚酯-三聚氰胺底漆的範例係由塗抹器橫桿採用，

以致於得到約 5 至 7 μm 乾膜厚度並硬化至 214 至 226 $^{\circ}\text{C}$ 之尖峰金屬溫度。因此，採用聚酯-三聚氰胺上表面塗層至約 20 至 22 μm 乾膜厚度，接著硬化至 232 至 241 $^{\circ}\text{C}$ 之尖峰金屬溫度。所採用之配方係示於以下表 1。

SHIELDEX[®]C303(得自 W. R. Grace & Co. Conn.)係現今用於線圈塗布工業之主要無鉻防蝕顏料並被用做為參考例。

表 1a：在鍍鋅鋼上對實例 1 至 3 評估的線圈塗布配方相對

於 SHIELDEX[®]C303 防蝕顏料(數值以重量份)

	1	2	3	4
1).Dynapol LH820	60.99	60.99	60.99	60.99
2).Solvesso 150	5.65	5.65	5.65	5.65
3).DBE	4.47	4.47	4.47	4.47
4).DAA	2.55	2.55	2.55	2.55
5).EBPA	1.61	1.61	1.61	1.61
6).實例 1	11.04	-	-	-
7).實例 2	-	11.04	-	-
8).實例 3	-	-	11.04	-
9).Shieldex C303	-	-	-	11.04
10).Resiflow FL2 [*]	3.04	3.04	3.04	3.04
11).Tiona 595	4.47	4.47	4.47	4.47
12). Talc IT Extra	2.10	2.10	2.10	2.10
13).Cymel 350	1.77	1.77	1.77	1.77
14).EDBSA	2.32	2.32	2.32	2.32
	100.00	100.00	100.00	100.00

^{*}Solvesso 150 中 10%

以上配方中，DBE 為二元鹼酯溶劑，DAA 為二丙酮醇及 EBPA 與 EDBSA 為環氧嵌段磷酸及硫酸觸媒分別如下：

EDBSA

	重量份
乙二醇乙酸酯	71.25
Epikote [®] 828	8.72
Cycat [®] 600	20.03
	100.00

EBPA

	重量份
丁醇	51.52
二甲苯	17.20
Epikote [®] 828	22.20
磷酸(85%)	9.08
	100.00

表 1b：在鍍鋅鋼上對實例 1 至 3 評估的線圈塗布上表面塗層配方相對於 SHIELDEX®C303 防蝕顏料

	重量%
1).Dynapol LH818(50%)	27.32
2).Aerosil 200	0.18
3).Spezialschwarz 4	0.46
4).Lichtgelb 3R	4.92
5).TiO2 CL310	3.01
6).DBE/DAA 2 : 1	2.37
7).Disparlon L1984	3.64
8).Bayferrox 140M	0.91
9).Solvesso 200	6.38
10).Dynapol LH818(50%)	26.23
11).Syloid® ED5	4.10
12).Solvesso 200	5.01
13).DBE/DAA 2 : 1	3.64
14).Cymel 303	6.38
15).Byk 觸媒 VP450	0.18
16).Katalysator 1203	0.91
17).Epikote 828	0.91
18).Solvesso 150	3.46
	100.00

將對溶劑(甲基乙基酮)之耐性使用於 1 組測試板上做為薄膜硬化的測量，其中藉由浸泡於 MEK 之布在接近 1Kg

荷重下的方式，測定摩擦至恰除去塗層並暴露底層金屬之雙層 MEK 數目。然後藉由導入交叉畫線穿透至金屬及切邊，準備剩餘之已塗布板用於腐蝕及化學品耐性測試。亦藉由加登納 (Gardener) 衝擊試驗器 (可得自 Erichsen 測試儀器) 在 160 吋 • 磅荷重下的方式，從測試板反面導入衝擊損害的區域。在以透明 PVC 薄片保護板的反面後，根據 ASTM B117 將某些板進行鹽噴霧 1000 小時。爲了估計對鹼之耐性，將另一組測試板浸入在 pH 爲 12 的鹼浴中 7 天時間。在二者情況下，在測試完成後，在 30 分鐘內將板抽出，簡短洗濯、乾燥與評估。

接在鹽噴霧之評估包括將形成於衝擊損害之區域的腐蝕量排序。以 0 至 10 之刻度提供排序，其中 0 表示無破裂而 10 表示完全破裂。此外，在從 mm 畫線所測量之刻畫線的黏著損失量則藉由使用刀具及透明膠帶除去任何鬆散黏著的塗料並以 mm 測量邊緣蔓延之程度或在切邊之氣泡形成來評估。將在破裂程度之可見評估提供於接著暴露於鹼溶液的測試板，其中亦以 0 至 10 之刻度排序。以下表 2 顯示實例 1 至 3 相對於 SHIELDEX[®] C303 的結果。

實例 4

表 2 中提出實例 1 至 3 相對於參考顏料的結果。

表 2

	衝擊腐蝕 (0 至 10)	畫線鏽蝕 (0 至 10)	畫線黏著 (mm)	邊緣蔓延 (mm)	耐鹼性 (mm)	耐 MEK 性 (摩擦數)
實例 1	1	1	0	3	1	>100
實例 2	1	1	1	3	1	>100
實例 3	1	1	1	3	1	>100
SHIELDEX C303	1	1	4	4	3	60

可見到本發明之實例顯示改進之畫線黏著性、耐鹼性與較參考顏料高程度的硬化。

實例 5

將 260g 之 50%磷酸溶液投入容器中。以溫度與 pH 控制緩慢添加 1963g 之 5 重量%氫氧化鈣水性漿體。在添加期間，所達到之最高溫度為 70℃ 而最終產物具有約 6 的 pH。洗淨、乾燥並研磨最終產物至所欲之粒徑。X 射線分析顯示該材料為三斜磷鈣石。

實例 6

將 475.3g 之具有中孔性與由 DBP 所測定之約 180 吸油性的 20 重量%沉澱氧化矽的水性漿體投入容器中，並添加 110.33g 之 50%磷酸溶液。酸之添加導致黏度的相當降低及因此較容易的操作性質。以溫度與 pH 控制緩慢添加 941.9g 之 5 重量%氫氧化鈣水性漿體。所達到之最高溫度為 30℃ 而最終產物具有約 7 的 pH。洗淨、乾燥並研磨最終產物至

所欲之粒徑。X 射線分析顯示磷酸鹽相為鈣磷石。可以 PERKASIL®SM604 得到沉澱氧化矽，可取得自 W. R. Grace & Co. Conn.。

實例 7

將 475.3g 之具有中孔性與由 DBP 所測定之約 180 吸油性的 20 重量 % 沉澱氧化矽的水性漿體投入容器中，並添加 110.33g 之 50% 磷酸溶液。酸之添加導致黏度的相當降低及因此較容易的操作性質。以溫度與 pH 控制緩慢添加 915.42g 之 5 重量 % 氫氧化鈣及氫氧化鎂且以 85:15 之鈣對鎂莫耳比例的水性漿體。所達到之最高溫度為 30°C 而最終產物具有約 7 的 pH。洗淨、乾燥並研磨最終產物至所欲之粒徑。X 射線分析顯示主要磷酸鹽相為鈣磷石。可以 PERKASIL®SM604 得到沉澱氧化矽，可取得自 W. R. Grace & Co. Conn.。

實例 8

將 84.44g 之 50% 磷酸溶液投入容器中，並添加 75g 具有以 N₂ 吸附所測定之約 1.6mls/g 孔洞體積的多孔性矽膠，以產生 30% 漿體濃度。在無酸之下，將僅約 10% 之漿體濃度可用。以溫度與 pH 控制緩慢添加 700.58g 之 5 重量 % 氫氧化鈣及氫氧化鎂且以 85:15 之鈣對鎂莫耳比例的水性漿體。所達到之最高溫度為 30°C 而最終產物具有約 7 的 pH。洗淨、乾燥並研磨最終產物至所欲之粒徑。X 射線分析顯示主要磷酸鹽相為鈣磷石。可以 SYLOID®244 得到矽膠，

可取得自 W. R. Grace & Co. Conn.。

實例 9

將 57g 磷酸以 95:5 莫耳比例組合 2-羥基膦乙酸之 50% 溶液投入容器中，並添加 48.5g 具有以 N₂ 吸附所測定之約 1.6mls/g 孔洞體積的多孔性矽膠，以產生 30% 漿體濃度。以溫度與 pH 控制緩慢添加 460.2g 之 5 重量 % 氫氧化鈣及氫氧化鎂且以 85:15 之鈣對鎂莫耳比例的水性漿體。所達到之最高溫度為 30°C 而最終產物具有約 7 的 pH。洗淨、乾燥並研磨最終產物至所欲之粒徑。X 射線分析顯示主要磷酸鹽相為鈣磷石。可以 SYLOID[®]244 得到矽膠，可取得自 W. R. Grace & Co. Conn.。

亦對於實例 6 至 9 進行防蝕測試。在該情況下，使用耐水丙烯酸分散液做為測試媒介並使用冷軋鋼作為基板。藉由塗抹器橫桿採用包含實例的塗層於測試板(Q 板 S412 取自 Q-Panel Co.)，以致於得到約 40 μm 的乾膜厚度。乾燥係在室溫下進行 7 天。實例 6 至 9 為無鋅並與代表性商業可得之鋅系防蝕顏料、普遍用於耐水丙烯酸塗層之 Heucophos[®]ZPO(取自 Heubach GmbH)比較。亦引進 SHIELDEX[®]AC5(取自 W. R. Grace & Co. Conn.)與 Heucopos[®]CHP(取自 Heubach GmbH)、商業可得之無鋅防蝕顏料作為參照。亦使用實例 5 作為參照，代表相似於實例 6 至 9 但無無機氧化物的顏料。以下表 3 提出所採用的配方。

表 3：耐水丙烯酸配方以評估冷軋鋼上實例 6 至 9 比較於

SHIELDEX®C303、Heucophos®ZPO 與 Heucophos®

CHP 防蝕顏料

	1	2	3	4	5
1).Neocryl XK-85	11.20	11.20	11.20	11.20	11.20
2).水	5.23	5.23	5.23	5.23	5.23
3).Drew 210-693	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
4).分散液-Ayd W33	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
5).Acrysol TT935	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
6).水	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
7).Ser-AD FA179	0.48	0.48	0.48	0.48	0.42
8).丁氧乙醇	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
9).Neocryl BT-24	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74
10).Aerosil R972	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
11a).實例 5	3.39	-	-	-	-
11b).實例 6 至 9	-	3.39	-	-	-
11c).Shieldex® AC5	-	-	3.39	-	-
11d).Heucophos ZPO	-	-	-	6.72	-
11e).Heucophos CHP	-	-	-	-	6.72
12).TiO ₂ Kronos 2190	4.31	4.31	4.31	4.15	4.15
13).滑石粉 20MOOS	10.18	10.18	10.18	9.81	9.81
14).Hostatint 黑 GR-30	0.81	0.81	0.81	0.78	0.78
15).Neocryl XK-85	44.66	44.66	44.66	42.64	42.64
16).Texanol	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
17).Nacorr 1652	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91
18).Resydrol AX 237W	5.06	5.06	5.06	5.06	5.06
19).丁氧乙醇	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42
20).Octa Soligen Co-10%	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
21).氨水 25%	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
22).水	1.20	1.20	1.20	0.96	0.96
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

將已塗布板畫線穿透至金屬並使其進行鹽噴霧(根據ASTM B117)240 小時。接著，在從鹽噴霧櫃抽出的 30 分鐘內簡短洗濯、乾燥及評估該板。

接著鹽噴霧之評估包括在畫線區域所形成之腐蝕量排序、發泡量與在測試板整個表面所形成之整個薄膜腐蝕量。以刻度 0 至 10 排序而其中 0 表示無破裂且 10 表示完全破裂。此外，藉由使用刀具及透明膠帶除去任何鬆散黏著塗料，評估從以 mm 畫線所測量之刻劃線上的黏著損失量。亦藉由交叉畫線測試法、藉由接著交叉畫線之透明膠帶的方法除去任何鬆散黏著塗料來評估在整個板表面上黏著損失的程度。以 0 至 5 刻度排序，而以 5 指示完全黏著損失。以下表 4 顯示實例 6 至 9 比較於實例 5、SHIELDEX®AC5、Heucophos®ZPO 及 Heucophos®CHP 的結果。

實例 10

以下表 4 中提出實例 6 至 9 比較於參照例的結果。

表 4

	畫線鏽蝕 (0 至 10)	畫線黏著 (mm)	發泡(0 至 10)	穿膜腐蝕 (0 至 10)	交叉畫線黏著 (0 至 5)
實例 5 (參照例)	6	1	3	7	3
實例 6	4	0	1	4	1
實例 7	3	0	1	4	0
實例 8	2	0	1	4	0
實例 9	2	0	0	3	0
SHIELDEX®AC5	7	2	4	9	2
Heucophos ZPO	5	1	0	2	4
Heucophos CHP	6	1	4	7	2

表 4 結果說明本發明之實例比較於商業可取得之重金屬及無鋅參照顏料，提供較優越的防蝕性質，特別在畫線鏽蝕、畫線黏著、交叉畫線黏著、耐氣泡性及耐穿膜腐蝕性的項目。比較於鋅系參照例，本發明之實例再次顯示較少畫線鏽蝕及黏著損失以及較佳之交叉畫線黏著，相似地或相當接近地表現對發泡與穿膜腐蝕的耐性。

當已以有限數目之樣態說明本發明時，同時該等具體樣態不傾向於限制本發明其他說明及此中之申請專利的範圍。可明白彼等本工藝中在此中範例樣態與說明方面的平常技巧可能進一步修飾與變化。實例中所有份與百分比以及說明書之其餘部分，除了另外說明外均為重量份或重量%。再者，說明書或申請專利範圍中所述之任何數字範圍，如表示特殊性質組合、測量單位、條件、物理狀態或百分比，傾向於此中由參照例或其他字面上明確地結合，任何落於該範圍內之數字，表示在如此敘述之任何範圍內的任何次組數字。例如，無論何時揭示以下限 R_L 及上限 R_U 的數字範圍，則具體揭示任何數字 R 落於該範圍。特別地，具體揭示於該範圍內的以下數字 R ： $R = R_L + k(R_U - R_L)$ ，其中 k 為從 1% 至 100% 範圍中具有 1% 增量的變數，例如 k 為 1%、2%、3%、4%、5%、••• 50%、51%、52%、••• 95%、96%、97%、98%、99%、100%。而且亦具體揭示如以上所計算之任何以 R 之任何二值所表示的數字範圍。本發明之任何修飾以及該等於此中所顯示與說明者，由之前說明，

對於該等精通於本工藝者變得清楚。該修飾傾向於落於所
附帶之申請專利的範圍。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種防蝕粒子分散液，其包含：
 - (a) 流體，及
 - (b) 包含具有中孔性及 / 或巨孔性的無機氧化物之防蝕粒子，以致於平均孔徑至少為 3 nm 及至少 0.2 ml/g 之平均孔洞體積。
2. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該平均孔徑至少為 4 nm。
3. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該平均孔徑為 4 nm 至 50 nm 之間。
4. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中防蝕粒子包含包括有鈣、鋅、錳、鈷、鉛、鋇、鋰、鋇、鎂、銻、鋁、或其混合物之多價金屬離子。
5. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中無機氧化物包含氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、或其混合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該防蝕粒子包含沉澱之氧化矽或其中至少一種成分為沉澱氧化矽之無機氧化物的混合物。
7. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該防蝕粒子包含沉澱氧化矽或其中至少 10 重量% 為沉澱氧化矽的無機氧化物混合物。
8. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該防蝕粒子包含矽膠或其中至少 1 種成分為矽膠的無機氧化物的混合物。

9. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該防蝕粒子包含矽膠或其中至少 10 重量% 為矽膠的無機氧化物混合物。
10. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該流體包含水、錯合劑、黏結劑、膜形成劑、殺菌劑或聚合物。
11. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該粒子具有 $10\mu\text{m}$ 以下之平均粒徑。
12. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中該粒子具有 $1\mu\text{m}$ 以下之平均粒徑。
13. 如申請專利範圍第 11 項之分散液，其中該平均孔洞體積為 0.2ml/g 至 3ml/g 。
14. 如申請專利範圍第 11 項之分散液，其中該平均孔洞體積為 0.4ml/g 至 1.2ml/g 。
15. 一種塗布法，其係包含如申請專利範圍第 1 項之分散液。
16. 一種防蝕粒子之分散液，其包含
 - (a) 流體，及
 - (b) 包含具有中孔性及 / 或巨孔性之防蝕粒子，以致於平均孔徑至少為 2nm 及至少 0.2ml/g 之平均孔洞體積，其以多價金屬陽離子修飾，任意地包含弱酸之無機或有基因離子與該等之共軛物種，並分別以 m_i^c 、 m_i^a 、 m_i^o 符號表示定義第 i 種陽離子、陰離子或氧化物的莫耳數；以整體所有陽離子、陰離子與氧化物的加總得到總莫耳數，其採用其中上橫線表示顏料組成物中可涵蓋一種以上陽離子、陰離子或氧化物

$$\sum m_i^c = \overline{m_c}$$

$$\sum m_i^a = \overline{m_a}$$

$$\sum m_i^o = \overline{m_o}$$

其中 $\overline{m_c}$ 、 $\overline{m_a}$ 及 $\overline{m_o}$ 分別為陽離子、陰離子及氧化物的總莫耳數； $\overline{m_{c,a}}$ 及 $\overline{m_{c,o}}$ 陽離子分別結合陰離子與氧化物的總莫耳數；第 i 種陽離子、陰離子與氧化物的比例做為陽離子、陰離子與氧化物 c_i 、 a_i 與 o_i 之總莫耳數的分數

$$\frac{m_i^c}{\overline{m_c}} = c_i$$

$$\frac{m_i^a}{\overline{m_a}} = a_i$$

及

$$\frac{m_i^o}{\overline{m_o}} = o_i$$

以由以下方程式組所決定之莫耳所表示之構成產物的多價金屬陽離子 $\overline{m_c}$ 、無機氧化物 $\overline{m_o}$ 與陰離子 $\overline{m_a}$ 的總數目，其中符號 a 與 n 係關於氧化物之每克的表面積及每 nm^2 氧化物之表面羥基數，並測定為其中一種以上氧化物的平均數其包括：

$$\overline{m_c} = \overline{m_{c,o}} + \overline{m_{c,a}}$$

其中

$$\overline{m_{c,o}} = \frac{f \times s \times n \times \overline{m_o} \times M_o \times 10^{18}}{\overline{v_c} \times N_A} = b \times \overline{m_o} \quad f \leq 1$$

及

$$\overline{m_{c,a}} = \frac{\overline{v_a} \times \overline{m_a}}{\overline{v_c}} \times s = c \times \overline{m_a} \quad s > 1 \text{ 或 } s \leq 1$$

，使用符號 b 及 c 以表示各方程式中不同項，同時具有表示所欲之陰離子對氧化物之比例 r 的關係：

$$\frac{\overline{m_a}}{\overline{m_o}} = \frac{1+b}{1+c} \times r \quad r \geq 0$$

使用基本限制為：

$$\overline{m_a} + \overline{m_o} + \overline{m_c} = 100$$

其中符號 f 提供以陽離子處理中所包括之表面羥基的理論比例，符號 s 決定陽離子與陰離子間之化學計量比及符號 $\overline{v_c}$ 與 $\overline{v_a}$ 表示構成組成物之陽離子與陰離子的平均

電價並在各種情況下由以下形式所決定：

$$\overline{v_i} = \frac{\sum z_i \times u_i}{\sum u_i}$$

其中 z_i 與 u_i 為做為陽離子或陰離子、即 c_i 與 a_i 總數之部分的第 i 種陽離子或陰離子的比例， M_c 、 M_a 與 M_o 為陽離子、陰離子與氧化物的分子量或表示適當的平均值且 N_a 為亞佛加厥數。

17. 如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中該平均孔徑為至少 3 nm。
18. 如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中該平均孔徑至少為 4 nm。
19. 如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中該平均孔徑在 4 nm 與 50 nm 之間。
20. 如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中多價金屬離子包含鈣、鋅、錳、鈷、鉛、鋮、鋰、鋇、鎂、銻、鋁或其混合物。
21. 如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中無機氧化物包含氧化矽、氧化鋁、氧化鈦或其混合物。
22. 如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中無機氧化物粒

- 子包含沉澱氧化矽或其中至少 1 種成分為沉澱氧化矽之無機氧化物粒子的混合物。
- 23.如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中無機氧化物粒子包含沉澱氧化矽或其中至少 10 重量% 為沉澱氧化矽的無機氧化物粒子混合物。
- 24.如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中無機氧化物粒子包含矽膠或其中至少 1 種成分為矽膠之無機氧化物粒子的混合物。
- 25.如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中無機氧化物粒子包含矽膠或其中至少 10 重量% 為矽膠之不同的無機氧化物粒子混合物。
- 26.如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中無機氧化物粒子具有 $10\ \mu\text{m}$ 以下的平均粒徑。
- 27.如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中無機氧化物粒子具有 $1\ \mu\text{m}$ 以下的平均粒徑。
- 28.如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中陰離子成分係由磷酸鹽、氫化磷酸鹽、亞磷酸鹽、多磷酸鹽、有機膦酸鹽、硼酸鹽、羧酸鹽、羥基羧酸鹽及唑化合物所衍生。
- 29.如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中無機氧化物或由無機氧化物處理過之多價陽離子成分係以防蝕粒子之至少 5 重量% 的量存在。
- 30.如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中該流體包含水、錯合劑、黏結劑、成膜劑、殺菌劑或聚合物。

31. 如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中該平均孔洞體積為 0.2ml/g 至 3ml/g。
32. 如申請專利範圍第 16 項之分散液，其中該平均孔洞體積為 0.4ml/g 至 1.2ml/g。
33. 一種經修飾之粒子分散液，其中粒子符合如申請專利範圍第 16 項之分散液。
34. 一種塗層，其包含如申請專利範圍第 16 項之分散液。
35. 一種防蝕粒子粉末，其包含：
 - (a) 包含具有中孔性及 / 或巨孔性之無機氧化物的防蝕粒子，以致於平均粒徑至少為 2nm 及至少 0.2ml/g 的平均孔洞體積。
36. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中該平均孔徑為至少 3nm。
37. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中該平均孔徑在 4nm 與 50nm 之間。
38. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中防蝕粒子包含包括鈣、鋅、錳、鈷、鉛、鋁、鋰、鋇、鎂、銻、鋁或起混合物的多價金屬離子。
39. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中無機氧化物包含氧化矽、氧化鋁、氧化鈦或其混合物。
40. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中無機氧化物粒子包含沉澱氧化矽或其中至少一種成分為沉澱氧化矽之無機氧化物粒子的混合物。

41. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中無機氧化物粒子包含沉澱氧化矽或其中至少 10 重量% 為沉澱氧化矽的無機氧化物粒子混合物。
42. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中無機氧化物粒子包含矽膠或其中至少一種成分為矽膠之無機氧化物粒子的混合物。
43. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中無機氧化物粒子包含矽膠或其中至少 10 重量% 為矽膠的無機氧化物粒子混合物。
44. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中該粒子具有 $10\ \mu\text{m}$ 以下的平均粒徑。
45. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中該平均孔洞體積為 0.2ml/g 至 3ml/g 。
46. 如申請專利範圍第 35 項之粉末，其中該平均孔洞體積為 0.4ml/g 至 1.2ml/g 。
47. 一種經修飾之粉末，其中粉末符合如申請專利範圍第 35 項之粉末。
48. 一種塗層，其包含如申請專利範圍第 35 項之粉末。
49. 一種防蝕粒子之粉末，其包含：
- 包含具有中孔性及 / 或巨孔性以致於平均孔徑至少為 2nm 及至少 0.2ml/g 之平均孔洞體積的防蝕粒子，其以多價金屬陽離子修飾，任意地包含弱酸之無機或有基因離子與該等之共軛物種，並分別以 m_i^c 、 m_i^a 、 m_i^o 符號表

示定義第 i 種陽離子、陰離子或氧化物的莫耳數；以整體所有陽離子、陰離子與氧化物的加總得到總莫耳數，其採用其中上橫線表示顏料組成物中可涵蓋一種以上陽離子、陰離子或氧化物

$$\sum m_i^c = \overline{m_c}$$

$$\sum m_i^a = \overline{m_a}$$

$$\sum m_i^o = \overline{m_o}$$

其中 $\overline{m_c}$ 、 $\overline{m_a}$ 及 $\overline{m_o}$ 分別為陽離子、陰離子及氧化物的總莫耳數； $\overline{m_{c,a}}$ 及 $\overline{m_{c,o}}$ 為陽離子分別結合陰離子與氧化物的總莫耳數；第 i 種陽離子、陰離子與氧化物的比例做為陽離子、陰離子與氧化物 c_i 、 a_i 與 o_i 之總莫耳數的分數

$$\frac{m_i^c}{\overline{m_c}} = c_i$$

$$\frac{m_i^a}{\overline{m_a}} = a_i$$

及

$$\frac{m_i^o}{\overline{m_o}} = o_i$$

以由以下方程式組所決定之莫耳所表示之構成產物的多價金屬陽離子 $\overline{m_c}$ 、無機氧化物 $\overline{m_o}$ 與陰離子 $\overline{m_a}$ 的總數

目包括：

$$\overline{m_c} = \overline{m_{c,o}} + \overline{m_{c,a}}$$

其中

$$\overline{m_{c,o}} = \frac{f \times s \times n \times \overline{m_o} \times M_o \times 10^{18}}{\overline{v_c} \times N_A} = b \times \overline{m_o} \quad f \leq 1$$

及

$$\overline{m_{c,a}} = \frac{\overline{v_a} \times \overline{m_a}}{\overline{v_c}} \times s = c \times \overline{m_a} \quad s > 1 \text{ 或 } s \leq 1$$

其中符號 a 與 n 係關於氧化物之每克的表面積及每 nm^2 氧化物之表面羥基數，並測定為其中一種以上氧化物的平均數，使用符號 b 及 c 以表示各方程式中不同項，同時具有表示所欲之陰離子對氧化物之比例 r 的關係：

$$\frac{\overline{m_a}}{\overline{m_o}} = \frac{1+b}{1+c} \times r \quad r \geq 0$$

使用基本限制為：

$$\overline{m_a} + \overline{m_o} + \overline{m_c} = 100$$

其中符號 f 提供以陽離子處理中所包括之表面羥基的理論比例，符號 s 決定陽離子與陰離子間之化學計量比及符號 $\overline{v_c}$ 與 $\overline{v_a}$ 表示構成組成物之陽離子與陰離子的平均電價並在各種情況下由以下形式所決定：

$$\overline{v_i} = \frac{\sum z_i \times u_i}{\sum u_i}$$

其中 z_i 與 u_i 為做為陽離子或陰離子、即 c_i 與 a_i 總數之部分的第 i 種陽離子或陰離子的比例， M_c 、 M_a 與 M_o 為陽離子、陰離子與氧化物的分子量或表示適當的平均值且 N_a 為亞佛加厥數。

50. 如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中該平均孔徑為至少 2 nm 。

51. 如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中該平均孔徑為至少 3 nm 。

52. 如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中該平均孔徑在 4 nm 與 50 nm 之間。

- 53.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中多價金屬離子包含鈣、鋅、錳、鈷、鉛、鋮、鋰、鋇、鎂、銻、鋁或其混合物。
- 54.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中無機氧化物包含氧化矽、氧化鋁、氧化鈦或其混合物。
- 55.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中無機氧化物粒子包含沉澱氧化矽或其中至少一種成分為沉澱氧化矽之無機氧化物粒子的混合物。
- 56.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中無機氧化物粒子包含沉澱氧化矽或其中至少 10 重量% 為沉澱氧化矽的無機氧化物粒子混合物。
- 57.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中無機氧化物粒子包含矽膠或其中至少一種成分為矽膠之無機氧化物粒子的混合物。
- 58.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中無機氧化物粒子包含矽膠或其中至少 10 重量% 為矽膠的無機氧化物粒子混合物。
- 59.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中該粒子具有 $10\ \mu\text{m}$ 以下的平均粒徑。
- 60.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中陰離子成分係由磷酸鹽、氫化磷酸鹽、亞磷酸鹽、多磷酸鹽、有機磷酸鹽、硼酸鹽、羧酸鹽、羥基羧酸鹽及唑化合物所衍生。
- 61.如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中無機氧化物或由

無機氧化物處理過之多價陽離子成分係以防蝕粒子之至少 5 重量 % 的量存在。

62. 如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中該平均孔洞體積為 0.2 ml/g 至 3 ml/g。

63. 如申請專利範圍第 49 項之粉末，其中該平均孔洞體積為 0.4 ml/g 至 1.2 ml/g。

64. 一種經修飾之粉末，其中粉末符合如申請專利範圍第 49 項之粉末。

65. 一種塗層，其包含如申請專利範圍第 49 項之粉末。

66. 一種用於製造符合申請專利範圍第 1 或 16 項中任一者之防蝕粒子分散液的方法，其中在無機氧化物成分之添加前，將陰離子成分添加至反應混合物中。

67. 一種用於製造符合申請專利範圍第 1 或 16 項中任一者之防蝕粒子分散液的方法，其中與無機氧化物成分之添加同時，將陰離子成分添加至反應混合物中。

68. 一種用於製造符合申請專利範圍第 1 或 16 項中任一者之防蝕粒子分散液的方法，其中採用預形成之無機氧化物或離子修飾氧化物。

69. 一種用於製造符合申請專利範圍第 1 或 16 項中任一者之防蝕粒子分散液的方法，其中採用成為無機氧化物的前驅物。

70. 一種用於製造符合申請專利範圍第 1 或 16 項中任一者之防蝕粒子分散液的方法，其中採用預形成之陰離子成

分。

71.一種用於製造符合申請專利範圍第 1 或 16 項中任一者之防蝕粒子分散液的方法，其中採用成為陰離子成分的前驅物。

72.一種用於製造符合申請專利範圍第 1 或 16 項中任一者之防蝕粒子分散液的方法，其中各成分被混合。

73.一種用於製造符合申請專利範圍第 35 或 49 項中任一者之防蝕粒子的方法，其中在無機氧化物成分之添加前，將陰離子成分添加至反應混合物中。

74.一種用於製造符合申請專利範圍第 35 或 49 項中任一者之防蝕粒子的方法，其中與無機氧化物成分之添加同時，將陰離子成分添加至反應混合物中。

75.一種用於製造符合申請專利範圍第 35 或 49 項中任一者之防蝕粒子的方法，其中採用預形成之無機氧化物或離子修飾氧化物。

76.一種用於製造符合申請專利範圍第 35 或 49 項中任一者之防蝕粒子的方法，其中採用成為無機氧化物的前驅物。

77.一種用於製造符合申請專利範圍第 35 或 49 項中任一者之防蝕粒子的方法，其中採用預形成之陰離子成分。

78.一種用於製造符合申請專利範圍第 35 或 49 項中任一者之防蝕粒子的方法，其中採用成為陰離子成分的前驅物。

79.一種用於製造符合申請專利範圍第 35 或 49 項中任一者之防蝕粒子的方法，其中各成分被混合。