

公告本

發明專利說明書 591002

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91134786 ※IPC分類：C04B 11/66

※申請日期：91-11-29

壹、發明名稱

(中文) 經聚合物改質之石膏薄膜及其用途

(英文) POLYMER MODIFIED GYPSUM MEMBRANE AND USES THEREFOR

貳、發明人 (共 1 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 威廉 艾佛 史東

(英文) WILLIAM IVOR STONE

住居所地址：(中文) 美國薛洛雪郡路德羅市史坦登蕾絲區曼諾園

(英文) MANOR HOUSE, STANTON LACY, LUDLOW, SHROPSHIRE SY82AE, UNITED KINGDOM

國籍：(中文) 英國 (英文) UNITED KINGDOM

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商羅門哈斯公司

(英文) ROHM AND HAAS COMPANY

住居所或營業所地址：(中文) 美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區 100 號

(英文) 100 INDEPENDENCE MALL WEST, PHILADELPHIA, PA 19106-2399, U.S.A

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

代表人：(中文) 馬克 S. 亞德勒

(英文) MARC S. ADLER

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 英國；2001 年 11 月 30 日；0128658.2

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 英國；2001 年 11 月 30 日；0128658.2

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

發明所屬之技術領域

本發明係關於含聚合物成分及石膏之組合物，及其作為各種目標基材之薄膜塗層之用途。其係用於建築工業中用作夾板、模板、輸送操作、配管及夾具系統之塗料。其亦可用於交通漆料之應用及其他傳送工業之安全塗料。其尤其具有用作地底採礦之內表面上之半不滲透補強薄膜之價值。另外，本發明提供一種將新穎組合物加於此等基材表面上，使之快速固化之方法。另外，本發明可用於製造纖維補強之複合材結構，及複合材構造組件，例如夾具用之積層板。雖然下列敘述主要係關於本發明用作地底採礦用途之補強組件之應用，但本發明並不限於該用途，且可用於例如之前所述之任一種用途。

先前技術

煤、金、鉑等地底採礦操作存在之特殊問題為需在挖掘之後儘快的提供礦坑之壁及天花板表面支撐。此係因為新挖掘之岩石表面容易龜裂且產生碎片。若暴露時間太久，則岩石之碎片會開始自新挖掘岩石之壁及天花板表面掉落。此對採礦之個人及機械均造成明顯危害。

任一種塗層薄膜需解決之另一問題為避免氣體與新暴露出之岩石表面交換，如甲烷。該氣體在整體礦坑系統中之分布會對採礦之個人造成嚴重之健康威脅。另外，任一種塗層實質上均需不滲透水氣，因此可在挖掘之岩石及內部開礦環境間建立保護。

礦坑系統係由不同區域組成。主要之進入坑道遠比稱之為"停歇站"之區域長。停歇站為主要採礦區。較好在二區上加上塗層薄膜。然而，各區均有其自身獨特之問題。

礦坑進出區中之一般塗層為有黏性。此等塗層需要大的設備進行塗佈製程。其通常於該區域中使用，因為需要適當之空間以容納重的塗佈設備。其一類型之聚黏性塗層稱之為"噴漿"。如美國專利第4,046,357號中之揭示，噴漿為由波特蘭水凝組成之漿料，其係在壓力下噴佈於較大進出區之內表面上。使用此等類型塗料之問題為塗佈製程極為麻煩，會產生"回濺"及過度的滴下。另外，此等塗層之固化時間長，為15分鐘至超過四小時。該麻煩塗佈製程整理產生之時間過程中需要停止新塗佈區之車輛進出或其他活動，因而對產率造成負面影響。

此等類型之重具黏性塗料經證實對於礦坑之停歇區並無法接受，因為此等區相當受限於其天花板高度，有時並不超過1.2至1.5米。因此較好為可以較輕重量及較小設備塗佈之重量較輕之樹脂系統。曾嘗試使用聚酯及聚胺基甲酸酯，且曾有一絲希望，但因為安全及健康之故而被廣泛禁用於開礦之操作中。其硬化時會產生有毒煙霧，且呈現不良之火焰抗性。此二結果均不利於密閉之環境，如地底開礦系統。

石膏調配物曾廣用作採礦操作。石膏相當便宜，但有其缺點。例如，石膏形成不良之水氣遮蔽。抗挖掘岩石滲出之水氣在採礦操作上相當重要。若使水氣滲入礦井或礦坑

(3)

發明說明書

中，即使相當少亦會造成礦工極不舒服之工作環境，且最壞情況會造成礦坑之走道或地基腐蝕或積水，因此需要固定的預防及修復維護。曾將有機聚合物樹脂與石膏材料摻合，以解決該問題。然而，該系統經常設計使用石膏作為主要形成薄膜之保護層。添加聚合物樹脂作為第二層、非連續保護層僅可降低水氣滲透之嚴重性。而且，針對噴漿，因為將重石膏為主之塗料加於該受限之操作環境中之內表面作為礦坑之停歇區並不容易，因此此類塗料在此處同樣的不期望。

因為使用以石膏或混凝土為主之塗料並不容易，而且對於現行聚酯及聚胺基甲酸酯塗料有禁令，因此有時需要無毒、不會滲透水氣及氣體之塗料，其可以以重量輕之設備塗佈，且在與挖掘之岩石表面接觸時會極快速固化。本發明提出可解決此等問題之方案。

本發明提供一種組合物，該組合物包括聚合物樹脂及石膏作為主要成分。該聚合物樹脂為水性乳液之形式。該組合物係以二分離之成分製備，其一含樹脂及石膏及固化阻滯劑，以避免石膏過早固化。第二種成分含不同樹脂、填料及固化活化劑，當其與第一種成分結合時，會使石膏開始固化。

該組合物可以二成分供給於工作場所，其一主要含聚合物樹脂，其他則含石膏。二成分係分開或在摻合之同時加於標地表面，且於該處快速反應形成快速固化之薄膜。

本發明之一目的為含成分A及B之組合物，其中之成分A

(4)

發明說明書

包含：

- 石膏
- 鹼性聚合物樹脂，及
- 固化阻滯劑，

且成分B包括：

- 酸性聚合物樹脂，
- 填料，及
- 固化活化劑。

本發明第二目的為將薄膜塗層塗佈於基材表面之方法。該方法尤其適用於塗佈於地底採礦系統之新挖掘表面上。塗佈過程中，成分A及B之塗佈體積比分別為7比3至3比7。最佳之比可考量下列因素而定，如欲處理之表面、硬化時間及其他加工之考量。

本發明第三種目的為包括連續聚合物樹脂膜及硬化石膏之在基材表面上形成之薄膜。及使該薄膜極薄，實質上亦不會使氣體或水氣自基材滲流出。薄膜厚度可為0.1至10毫米，依作業環境及塗佈條件而定。

塗佈最通常係使用加壓噴霧塗佈器進行。成分A及成分B可經由分開之管或導管系統飼入單一或雙重塗佈器噴嘴，若經雙重噴嘴則同時噴佈，或經由單一噴嘴以摻合物噴佈於目標之挖掘岩石表面上。藉由塗佈預定體積之成分A及B，執行塗佈薄膜之作業者並不需嘗試調節欲噴佈之二成份量，因此可使硬化時間及塗佈厚度為最佳。該最佳化已經在調配且輸送成分A及B於作業場所之前決定。

當成份 A 及 B 合併時，成分 B 之活化劑會使成分 A 之石膏開始固化。因為其開始為半水合態，因此當石膏固化時需要水。石膏快速自乳化態聚合物樹脂吸收水分。因此造成聚合物在基材表面上"成膜"。此使該聚合物膜提供可抗新挖掘之岩石表面氣體及水氣之釋出。

塗佈本組合物形成之薄膜可提供氣體交換之極佳抗性，如薄膜，其可能自新暴露之岩石濾出。另外，其提供一種水氣實質上不滲透之塗層。本組合物可輕易黏附於各種基材上，尤其是新挖掘之地底岩石，其可協助補強此等岩石之暴露表面，因此可避免碎片"崩落"或掉落在礦工或其設備上。

本發明另一優點係與其操作難易有關。由使用之觀點而言，其可能可去除測量或額外成分。因為二成分(A及B)係以預定之速率供給，因此塗佈設備在設計上相對的較簡單。成分 A 及 B 可在場地混合，且以密閉容器送到工作場所。雖然可使用各種塗佈技術，但較好使用噴霧塗佈機，尤其是若目標基材為地底礦坑最近開挖之岩石表面。當使用時，可接著將二成分飼入噴霧設備中，且一起噴佈在欲處理之表面上。摻合之成分接著極快速固化，在岩石表面形成薄膜。

薄膜塗層厚度可隨著需要之條件改變，但通常為 0.1 至 10 毫米。較佳之厚度為 0.5 至 5 毫米，且最佳之厚度為 1 至 2 毫米。本發明之新聚合物/石膏組合物會在處理之岩石表面上快速固化。厚度為 1 至 2 毫米之最終薄膜塗層會在 3 分鐘

內固化，且最好在約1分鐘內固化。

本發明中所用之聚合物樹脂主要係由烯屬不飽和單體之聚合物衍生而成，且包含乙烯基樹脂及丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯之聚合物。實例包含丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯及甲基丙烯酸月桂酯。可使用之其他聚合物樹脂為苯乙烯、乙酸乙烯酯、維吾爾酸乙烯酯及氯化乙烯。此等類型單體之二種或多種之共聚物可如需要般使用，依最終薄膜組合物所需之性質而定。本文中所用之"共聚物"將包含聚合物摻合物以及實際之共聚物。適用之鹼性共聚物之實例為AC339，其為購自PA, Philadelphia羅門哈斯公司之丙烯酸酯聚合物。適用之酸性共聚物之實例為HA16(亦購自羅門哈斯公司)，其為丙烯酸酯/丙烯醯胺共聚物。

當選擇本發明組合物之單體或單體摻合物時，需要記住各單體之各種性質。例如，聚苯乙烯為抗鹼性及耐水，但其長期老化性質並非極佳。針對部分應用，此負面特性可能為可接受之調節機制。聚乙酸乙烯酯之耐水性低，但在某些應用(例如當組合物塗佈於實質上缺乏水氣之地底表面時)上，此為可接受。丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯樹脂具有良好之長期老化性，及良好之耐水及耐鹼性，但其可能需要流動添加劑，以改善其流動特性。針對良好流動特性並不是問題之應用，選擇該樹脂並非問題，且事實上需要以丙烯酸酯類樹脂呈現之許多其他有價值之性質為準。成

分 A 或成分 B 中存在之聚合物樹脂之量為 20-99 份 (以個別成分之總重為準)。

選擇聚合物應考量性質之一為 "玻璃轉移溫度" 或 "Tg"。聚合物之玻璃轉移溫度為聚合物由溫度低於 Tg 之硬質玻璃態轉換成溫度超過 Tg 之流體或橡膠態之溫度。聚合物之 Tg 一般係以差分掃描比熱計 (DSC)，使用熱對溫度轉移之中間點作為 Tg 值測量。DSC 測量之一般加熱速率為 20°C / 分鐘。各種均聚物之 Tg 見於例如 Interscience 出版社出版之由 J. Brandrup 及 E. H. Immergut 編輯之聚合物手冊。聚合物之 Tg 係使用 Fox 方程式 (T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Vol. 1, Issue No. 3, 第 123 頁, 1956) 計算。

聚合物樹脂之較佳 Tg 在 -20°C 至 50°C 之間，最佳之範圍為 0°C 至 40°C。至於先前所述之實例，AC339 之 Tg 為 26°C，且 HA16 為 35°C。

聚合物之 pH 對於影響調配物之安定性相當重要。尤其，為使石膏維持安定，且在調配後及使用前不固化，因此必須使特定之聚合物結合劑鹼性化。因此，調配成成分 A 之聚合物需為鹼性。成分 B 中聚合物之 pH 並不受限，因為其並不與石膏接觸，直到二成分摻合造成石膏固化為止。該聚合物可為酸性或鹼性。然而，較好使用酸性聚合物，因為當成份 A 及 B 摻合時，所得摻合物之最終 pH 值為中性範圍，因此可避免所形成之薄膜太酸或太鹼之任何可能之負面結果。

聚合物可經乳化，會可為水可再分散粉末之形式。雖然

該二操作均可用於本發明之操作中，但在商業上較可行者為使用乳化聚合物樹脂。調配供本發明組合物用之乳液可含約35至65%之固體，較好為45至55%(體積)。所用之濃度當然依最終薄膜塗層所需之特性及硬化速度而定。然而，因為所形成薄膜之連續相包含聚合物膜而非石膏膜，因此需要高聚合物含量，以達到本發明之目的。

許多乳化法為技藝中已知。雖然其任一種均可用於產生本發明特定之聚合物樹脂乳液，但其參考例為D'Alelio之"聚合作用之基本理論"(Wiley, pub., 1952)及R.J. Flory (Cornell University Press, pub., 1969)之"聚合物化學之原理"，且最為適用聚合技術之指標。

·本發明所用之石膏可包括各種可沉降形式之硫酸鈣，其可包含無水硫酸鈣及/或化學石膏(通稱之為合成石膏)，以及硫酸鈣半水合物。

主要有二類半水合物($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)，其為市售且一般稱之為 α 或 β 態。 α 半水合物一般係藉由將塊狀石膏置於高壓釜中，且在控制之超大氣壓下，於蒸氣存在下鍛燒。相反的 β 半水合物係藉由在大氣壓下，於水壺或旋轉鍛燒機中加熱製備。雖然此二類型石膏之物理外觀相同，但需要不同之水/石膏比，以製造可操作之產物。形成之二種石膏顆粒物理性質之差異使其個別表面性質產生差異。較大 α 結晶之每單位重量之吸水性低且表面積小。此使石膏固化或硬化所需之水量較低。水之重量與乾石膏固體重量之比愈低，則硬化後之最終產物之強度愈強。調配成分A所

(9)

發明說明書

用之石膏量以成分A之總重為準為50至80份。較好使用60-70份。

本發明化合物含水合抑制劑，以避免石膏固化。其加於"A"成分中之量以成分A之總重為準為0.1至2.0份。水合抑制劑為多元羧酸之聚合物或共聚物。實例包含丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸及富馬酸。較佳之水合抑制劑為丙烯酸或甲基丙烯酸與丙烯酸或甲基丙烯酸之烷酯之共聚物或其酯，如丙烯酸甲酯或多元酸酐。聚合物抑制劑一般為鈉或銨鹽之形式。較佳之水合抑制共聚物可含約50至99.9 wt%之丙烯酸及約0.1至約50 wt%之丙烯醯胺。更好，共聚物含約95至98 wt%之丙烯醯胺，及約1至5 wt%之丙烯酸。適用之水合抑制劑之實例為Acumer 9141 (購自PA, Philadelphia之羅門哈斯公司)及Coatex TP-30。

活化劑係包含於"B"成分中，因此當與"A"成分混合時，會使石膏開始固化。接著在標地基材上形成聚合物樹脂膜。所需活化劑之量依組合物中存在之 α 石膏及水合抑制劑之量為準。活化劑之較佳添加量以成分B之固成分重量為準，為0.1至6.0 wt%，且更好為0.1至4.0 wt%。適用之活化劑包含可提供酸性陽離子之金屬鹽。較佳之金屬鹽為硫酸鋁、硫酸鈣、硫酸鐵、硫酸鋅及氯化鐵。組合物最佳之活化劑為硫酸鋁。

本組合物中可使用填料以提供調配物之整體性。適用填料之實例為沙、雲母、氧化矽鋁酸鹽及灰份。低密度灰份為市售之"Hollowfill"。該填料最好添加於成分B中，且含量

(10)

發明說明書

可為 30-50 wt%。較好，填料之添加量可為 35-45 wt%。

實施方式

本發明之組合物將以實例敘述。應了解組合物中可添加其他成分，以協助加工、處理或調配。傳統上用於塗料之成分包含消泡劑、界面活性劑、流變改質劑、固化控制劑、凝結劑。

說明：成分

鹼金屬結合劑：	AC339：丙烯酸系乳膠乳液；羅門哈斯公司
消泡劑：	S882, Wacker Silicones
界面活性劑	X405/70, Triton
膨脹劑：	酒石酸氫鉀
凝結劑：	丁基卡必醇
固化控制劑：	檸檬酸鈉
流變改質劑：	RM 2020；丙烯酸系聚合物；羅門哈斯公司
水合抑制劑：	TP-30；聚碳酸酯，Coatex公司
酸性結合劑：	HA16；丙烯酸/丙烯酸酯聚合物；羅門哈斯公司
活化劑：	硫酸鋁
石膏：	α -半水合物
填料：	Millisil C-7；矽酸鋁

實例

成分 A(預混合物)

<u>成分</u>	<u>重量份</u>
鹼性結合劑	93.94

(11)

消泡劑	1.00
界面活性劑	1.75
流變改質劑	0.11
水合抑制劑	1.35
過量之水	1.86
合計	100.00

經調配之成分 A

石膏	69.23
預混合物(A)	30.77
合計	100.00
pH	8.4
固成分	83.8%
密度	1.84

成分 B(預混合物)

<u>成分</u>	<u>重量份</u>
酸性結合劑	57.18
消泡劑	0.57
膨脹劑	0.56
凝結劑	1.50
活化劑	2.79
填料	143.0
過量之水	2.79
合計	208.40

(12)



pH	2.7
固成分	83.4%
密度	1.82

調配物

	體積比	重量比
成分A	1	50.17
成分B	1	49.83

塗佈

以分離之容器將成分A及B送到使用之點。塗佈之方法為噴霧塗佈。適用之噴霧噴佈器可購自西班牙之Sagola公司。將容納成分A水性分散液之容器附接於飼入系統之一。同樣的，將容納成分B水性分散液之容器附接於另一飼入系統。二成分A及B在塗佈前瞬間，以等體積於噴霧噴佈器中合併。接著以30 psi將摻合之溶液噴霧於岩石之表面上。

結果

固化時間：	1分鐘
厚度：	2毫米
水氣滲透性	低
氣體交換	低

肆、中文發明摘要

本發明係提供一種用於基材表面，形成一層薄膜，以提供結構補強且防止基材釋出氣體及濕氣之組合物。該組合物包含聚合物樹脂結合劑及石膏。本發明另提供一種將組合物分離成二分離成分，以避免組合物成分用於基材上提早固化。本發明尤其可用於在地底採礦系統中，於新挖掘之岩石暴露表面上產生薄膜。本組合物亦可用於建築工業中用作夾板、模板、輸送作業、配管及夾具系統之塗層。其亦可用於交通漆料之應用及其他配送工業之安全塗料。另外，本發明亦用於製造纖維補強之複合材結構及複合材建構成分。

伍、英文發明摘要

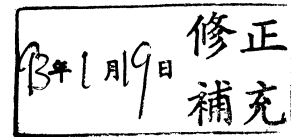
A composition which is applied to substrate surfaces to form a membrane to provide structural reinforcement thereto and prevent the release of gases and moisture from the substrate. The composition consists of polymer resin binders and gypsum. Further provided is a method for dividing the composition into two separate components in order to preclude premature setting up of the composition ingredients until applied to the substrate. The present invention is particularly useful for creating membranes on the exposed surfaces of newly excavated rocks in subterranean mine systems. The composition may also be used in the construction industry as coatings for sandwich panels, molding, duct-work, piping and cladding systems. It also is useful in traffic paint applications and other transportation industry safety coatings. In addition, the invention may be used in the manufacture of fiber reinforced composite structures and composite construction components.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第091134786號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(93年1月)



拾、申請專利範圍

1. 一種包括成分A及成分B之組合物；

其中成分A包括：

- 石膏
- 鹼性聚合物樹脂，及
- 水合抑制劑；且

其中成分B包括：

- 酸性聚合物樹脂，
- 填料，及
- 活化劑

其中成分A與成分B之體積比為由包含7比3至包含3比7；成分A之成份量(重量)以成分A之總重為準為20-99份之鹼性聚合物樹脂、50-80份之石膏及0.1-2.0份之水合抑制劑；及成分B之成份量以成分B之總重為準為20-99份之酸性聚合物樹脂、30-50份之填料及0.1-6.0份之活化劑。

2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中成分A及B二者均分散於水中，形成水性分散液。

3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中聚合物樹脂係由烯屬不飽和單體之聚合物衍生而成。

4. 如申請專利範圍第3項之組合物，其中烯屬不飽和單體係選自包含乙烯基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、

苯乙烯、乙酸乙烯酯及維吾爾酸乙烯酯 (vinyl versatate) 所組成之群。

5. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中水合抑制劑為水性聚羧酸酯。
6. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中固化活化劑係選自包含硫酸鋁、硫酸鉀、硫酸鈣、硫酸鐵、硫酸鋅及氯化鐵所組成之群。
7. 如申請專利範圍第6項之組合物，其中固化活化劑為硫酸鋁。
8. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中之石膏為硫酸鈣半水合物。
9. 如申請專利範圍第8項之組合物，其中硫酸鈣半水合物為 α 半水合物。
10. 一種在基材上形成薄膜之方法，包括將如申請專利範圍第1項之組合物塗佈於該基材上，其中組合物包括成分A及B，且A：B之體積比為7：3至3：7。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中基材為地底開礦之挖掘岩石表面。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中A：B之體積比為1：1。
13. 如申請專利範圍第10項之方法，其中成分A及B係在以加壓噴霧塗佈器塗佈於基材前瞬間摻合。
14. 如申請專利範圍第10項之方法，其中薄膜厚度為0.1毫米至10毫米。

- 15.一種在基材表面上形成之薄膜，該薄膜包括連續聚合物樹脂膜及石膏。
- 16.如申請專利範圍第15項之薄膜，其中之基材為地底開礦之岩石表面。
- 17.如申請專利範圍第15項之薄膜，其中薄膜之厚度為0.1至10毫米。
- 18.如申請專利範圍第17項之薄膜，其中薄膜之厚度為0.5至5.0毫米。
- 19.如申請專利範圍第15項之薄膜，其中之連續聚合物樹脂膜及石膏係藉由將如申請專利範圍第1項之組合物噴佈於基材之表面上形成。