

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97113684

※ 申請日期： 97.04.15

※IPC 分類：C09D 1/00 (2006.01)

C09C 1/28 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

B32B 15/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於金屬基材之塗料組合物

COATING COMPOSITION FOR METAL SUBSTRATES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商安科智諾貝爾塗料國際股份有限公司

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

代表人：(中文/英文)

1. 派崔斯 修伯特斯 凡 德森

VAN DEURSEN, PETRUS HUBERTUS

2. 路多維克斯 威廉 亨德利克 潘德斯

PENDERS, LUDOVICUS WILLEM HENDRIK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭阿汗市微波微格路76號

VELPERWEG 76, 6824 BM ARNHEM, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 維多利亞 布朗尼
BROWNE, VICTORIA
2. 保羅 安東尼 傑克森
JACKSON, PAUL ANTHONY
3. 阿利斯達 詹姆士 瑞德
REID, ALISTAIR JAMES
4. 彼得 哈瑞 約翰 格林伍德
GREENWOOD, PETER HARRY JOHAN

國 籍：(中文/英文)

1. 英國 U.K.
2. 英國 U.K.
3. 英國 U.K.
4. 瑞典 SWEDEN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2007年04月19日；07106524.7

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種適於塗佈預期進行製造及塗飾之金屬(較佳為鋼)基材之塗料組合物，該組合物包含(i)鋅粉末及/或鋅合金以及(ii)經改質之二氧化矽溶膠，其包含以基於矽烷化合物及膠體二氧化矽顆粒之組合乾重為6-40重量%之一或多種矽烷化合物改質之膠體二氧化矽顆粒，且可藉由將該或該等矽烷化合物以不超過每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面20個矽烷分子之速率添加至二氧化矽溶膠而獲得。該塗料組合物具有相對長之適用期、良好防白鏽性及良好薄膜特性。

六、英文發明摘要：

Coating composition suitable for coating a metal, preferably steel, substrate which is intended to be fabricated and overcoated, said composition comprising (i) zinc powder and/or a zinc alloy and (ii) a modified silica sol comprising colloidal silica particles modified with 6-40 wt% of one or more silane compounds, based on the combined dry weight of silane compound(s) and colloidal silica particles, and being obtainable by adding said silane compound(s) to a silica sol with a rate of not more than 20 silane molecules per nm^2 colloidal silica surface per hour. This coating composition has a relatively long pot life, good white rust resistance, and good film properties.

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：

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種塗料組合物，其可用於金屬基材(例如鋼基材)之塗料。詳言之，其係關於一種用於半成品鋼產品之塗料組合物，該等鋼產品隨後將藉由熱密集方法來製造且經塗飾。

【先前技術】

該等半成品鋼產品用於造船工業且用於製造大規模結構，諸如產油平台。其包括鋼板(例如6至75 mm之厚度)、鋼條、鋼桁及各種用作剛性構件之型鋼。最重要之熱密集方法為焊接；大體上所有半成品鋼產品均經焊接。其他重要熱密集方法為切割(例如氧燃料切割、電漿切割或雷射切割)及熱整形，其中在加熱的同時將鋼材彎曲成形。該等鋼產品在儲存及施工期間通常暴露於氣候環境，且其通常係經稱為"預塗底漆"或"構造前塗料"之塗料塗佈，以免在鋼結構(例如船舶)接受完全抗腐蝕漆塗佈前鋼材腐蝕。此可避免必須塗飾或移除鋼腐蝕產物之問題。在大多數大型造船廠中，將預塗底漆作為在生產線上所進行之若干處理中之一者來塗覆，其中將鋼材(例如)預熱、噴丸或噴砂處理以移除軋製鐵鱗及腐蝕產物，對其預塗底漆，且使其通過乾燥室。或者，在將鋼材交付至造船廠或其他施工現場之前由專職塗佈商或鋼材提供商來塗覆預塗底漆。

儘管預塗底漆之主要目的為在施工期間提供臨時腐蝕保護，但對於造船廠商而言較佳不必移除預塗底漆，而是可

在製造期間及之後將其保留在鋼材上。因此經預塗底漆之鋼材必須在不移除預塗底漆之情況下為可焊接的，且可使用多種常用於船舶及其他鋼結構之保護性抗腐蝕塗料來塗飾，其中在底漆與隨後塗覆塗料之間具有良好黏著力。經預塗底漆之鋼材應較佳為可焊接的，同時對於焊接品質或焊接過程之速度均無任何明顯不利影響，且應足夠耐熱，以便預塗底漆在整形期間或焊接鋼材之反面期間所加熱之區域中保留其抗腐蝕特性。

如今市售之成功預塗底漆為基於預水解之正矽酸四乙酯黏合劑及鋅粉末之溶劑型塗料。該等塗料含有高比例之揮發性有機溶劑(通常為約650公克/公升)，以使油漆黏合劑穩定且使產品能夠作為薄膜(通常為約20微米之厚度)來塗覆。揮發性有機溶劑之釋放可能對環境有害，因此在很多國家受到法規限制。不釋放或釋放明顯較少揮發性有機溶劑之預塗底漆之實例係在US-A-4,888,056及JP-A-7-70476中描述。

JP-A-06-200188係關於預塗底漆塗料且提及使用水性鹼性矽酸鹽型黏合劑之可能性。亦在GB-A-1226360、GB-A-1007481、GB-A-997094、US-A-4,230,496及JP-A-55-106271中提出包含水性鹼金屬矽酸鹽及鋅粉末之塗料。用於抗腐蝕塗料之鹼性矽酸鹽黏合劑亦在US-A-3,522,066、US-A-3,620,784、US-A-4,162,169及US-A-4,479,824中提及。在EP-A-295 834中提及含有鹼金屬矽酸鹽與少量膠體二氧化矽之混合物、作為填料之 Al_2O_3 粉末及作為韌化劑

之金屬粉末的塗料。儘管基於水性鹼性矽酸鹽黏合劑及鋅粉末之底漆塗料可提供足夠之腐蝕保護，且允許焊接其所覆蓋之鋼表面，但該等塗料在塗飾時將產生問題。水性矽酸鹽含有使該矽酸鹽保留在溶液中所必需之大量鹼金屬陽離子，而該等離子在塗料乾燥後仍存在於塗料中。若具有該等大量鹼金屬離子之底漆塗料被任何習知有機塗料塗飾且接著浸入水中，則會出現起泡(塗料之局部分層)。儘管將塗料在塗覆預塗底漆後於戶外風化一段時間，或在塗飾之前洗滌可減輕此問題，但該等方法與如今高生產率造船廠中之用途並不相容。

另一發展為使用含有水性二氧化矽溶膠黏合劑之預塗底漆。二氧化矽溶膠為非晶形二氧化矽之離散、膠體大小顆粒於水溶液中之穩定分散液。二氧化矽溶膠在約7至11範圍內之pH值下通常為穩定的。當pH值低於約7時，二氧化矽顆粒上之負電荷過低，以致無法避免凝集；當pH值高於約11時，二氧化矽開始溶解。二氧化矽顆粒上之負表面電荷係藉由可溶性(鹼金屬)鹽來中和，其在顆粒周圍形成電偶層。

二氧化矽溶膠與前述之鹼金屬矽酸鹽型黏合劑之區別在於，後者不含藉由鹼金屬離子來中和之非晶形二氧化矽之離散膠體大小顆粒。反之，鹼金屬矽酸鹽為鹼金屬與矽酸之反應產物，且形成澄清透明溶液。二氧化矽溶膠與二氧化矽水凝膠之區別在於，二氧化矽溶膠之二氧化矽顆粒係離散的，而二氧化矽水凝膠中之二氧化矽顆粒形成網路。

具有極低鹼金屬含量之水性二氧化矽溶膠為市售，但基於習知所用大溶膠(一般而言大於25 nm)之塗料通常具有就黏著力、內聚力、硬度、及耐磨性及防水性而言之極差(初始)薄膜強度。塗料之該等不佳物理特性使其易於在操控或進一步處理期間受損。此潛在地要求成本高昂的大量塗料修復。對於二氧化矽溶膠塗料之建議改良為：添加不可與水混溶之有機胺(US-A-3,320,082)，添加可溶於水之丙烯醯胺聚合物(GB-A-1541022)，添加四級銨或鹼金屬矽酸鹽(GB-A-1485169)，及添加黏土材料及/或金屬氧化物(諸如 Al_2O_3)及磷酸氫鋁及/或矽酸乙酯(JP-A-55-100921)。然而，該等塗料並未達成與基於鹼金屬矽酸鹽之塗料相似之物理特性。基於習知所用大二氧化矽溶膠(一般而言大於25 nm)之塗料在塗飾/浸沒時展示低程度之起泡。儘管可溶於水之鹽含量及滲透壓為低，但仍會出現起泡，此係因為歸因於塗料之不佳物理特性，塗料展示出對發泡起始/生長之極低抗性。

在WO 00/055260、WO 00/055261、WO 02/022745、WO 02/022746及WO 03/022940中，揭示包含水性二氧化矽溶膠之預塗底漆，該水性二氧化矽溶膠具有至少6:1之 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比，其中M表示鹼金屬離子及銨離子之總和。WO 03/022940之預塗底漆甚至可能含有矽烷偶合劑。

該等塗料一旦經塗覆則展示薄膜特性(諸如硬度)之快速發展，且經固化之塗料具有良好物理特性(例如在塗飾/浸沒時對發泡起始/生長之良好抗性)。然而，對於該等已知

塗料組合物而言，適用期通常限制於若干小時。對於特定組合物而言，藉由使用經氧化鋁改質之二氧化矽溶膠可延長適用期；較高程度之氧化鋁改質將得到較長適用期。

與以上已知預塗底漆相關之一額外問題為其對於白鏽形成之低抗性。白鏽為可觀體積之柔軟、白色、蓬鬆、非保護性鋅腐蝕產物(例如氫氧化鋅、碳酸鋅及/或碳酸羥鋅)在含鋅塗層表面上之積聚。

現已發現，具有相對長適用期、良好防白鏽性及良好薄膜特性之塗料組合物可藉由使用以6-40重量%之一或多種矽烷化合物改質之二氧化矽溶膠而獲得。

進一步發現，只有在將矽烷化合物以不超過每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面20個矽烷分子之速率添加至二氧化矽溶膠之情況下，才可獲得合適改質。

【發明內容】

本發明因此係關於一種適於塗佈預期進行製造或塗飾之金屬(較佳為鋼)基材之塗料組合物，該組合物包含(i)鋅粉末及/或鋅合金以及(ii)經改質之二氧化矽溶膠，其包含以6-40重量%之一或多種矽烷化合物(基於矽烷化合物及膠體二氧化矽顆粒之組合乾重)改質之膠體二氧化矽顆粒，且可藉由將該或該等矽烷化合物以不超過每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面20個矽烷分子之速率添加至二氧化矽溶膠而獲得。

【實施方式】

已發現，在經矽烷改質之二氧化矽溶膠中矽烷基團共價

鍵接至膠體二氧化矽顆粒之表面。

經矽烷改質之二氧化矽溶膠之製備可在無環境危害或造成處理分散液之製程操作者之健康問題的情況下進行。

具有不同程度矽烷改質之測試已展示，以少於6重量%之矽烷對二氧化矽溶膠之改質並未改良防白鏽性，而使用40重量%以上之矽烷在實際上係不可能的。

在一較佳實施例中，二氧化矽溶膠係經至少8重量%、較佳至少14重量%之矽烷化合物改質。所使用之較佳最大矽烷化合物量為18重量%，此係因為在更高程度之矽烷改質下將觀察到薄膜特性降低。

矽烷添加速率較佳為每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面至少0.01個、更佳至少0.1個、甚至更佳至少0.5個且最佳至少1個矽烷分子。矽烷添加速率為每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面不超過20個、較佳不超過15個、更佳不超過10個、甚至更佳不超過5個、甚至更佳不超過3個且最佳不超過2個矽烷分子。較佳速率視添加期間施加於二氧化矽溶膠之溫度(較高溫度允許較快添加)及矽烷化合物之類型(相較於諸如乙氧基矽烷之較難水解矽烷，諸如甲氧基矽烷之易於水解矽烷允許較快添加)而定。

膠體二氧化矽表面積係藉由 G.W. Sears, *Analytical Chemistry*, 28(12)卷，1981-1983頁(1956)中所描述之滴定方法來測定。

不受理論所限，該緩慢矽烷添加對於經改質二氧化矽溶膠之所得特性之積極效果可能係歸因於矽烷化合物自凝結

及產生假溶膠顆粒或膠體二氧化矽之能力有所降低，由此導致與膠體二氧化矽顆粒之表面反應之能力提高。

應注意，WO 03/022940亦揭示在預塗底漆中存在矽烷化合物。然而，根據該文獻，僅僅將矽烷化合物添加至塗料組合物。其並非按照本發明所要求般緩慢添加至二氧化矽溶膠。

將矽烷化合物添加至二氧化矽溶膠一般需要至少20分鐘，較佳為至少30分鐘。其較佳需要至多5小時，更佳至多3小時，最佳至多2小時。

在將矽烷化合物添加至膠體溶膠後，較佳繼續混合約1秒至約30分鐘，較佳約1分鐘至約10分鐘。

該添加較佳在20至100°C範圍中之任何合適溫度下連續進行，然而30°C以上之溫度係較佳的。該溫度更佳係處於35至95°C、甚至更佳50至75°C且最佳60至70°C之範圍內。

在製備高度濃縮之經矽烷改質二氧化矽溶膠(其具有基於溶膠總重量的至多約80重量%之二氧化矽含量)時，將矽烷化合物連續添加至二氧化矽溶膠可為特別重要的。然而，二氧化矽含量合適地為約20至約80重量%、較佳約25至約70重量%且最佳約30至60重量%。

經矽烷改質之二氧化矽溶膠中所存在之較佳至少60重量%、更佳至少約75重量%、甚至更佳至少約90重量%且最佳至少約95重量%之矽烷化合物(例如)藉由共價鍵或氫鍵結合或鍵聯至膠體二氧化矽顆粒之表面。該值可藉由²⁹Si-NMR測定。

較佳地，在與二氧化矽溶膠混合之前，較佳使用水在至多 80°C 之溫度下將矽烷化合物稀釋，以形成矽烷化合物與水之預混合物。該矽烷化合物與水之預混合物亦可稱為預水解矽烷。以約 1:8 至約 8:1、更佳約 3:1 至約 1:3 且最佳約 1.5:1 至約 1:1.5 之重量比用水將矽烷化合物適度稀釋。所得矽烷水溶液大體上為澄清且穩定，且易於與膠體二氧化矽顆粒混合。"穩定"意謂在較佳至少約 2 個月、更佳至少約 4 個月且最佳至少約 5 個月之時段內，在普通儲存條件及室溫(亦即約 15 至約 35°C 之溫度)下大體上不凝膠化或沈澱之穩定化合物、混合物或分散液。經矽烷改質之二氧化矽溶膠及基於該溶膠之塗料組合物亦為同樣穩定。經矽烷改質之二氧化矽溶膠較佳具有至少 6 個月、理想上至少 12 個月之存放期。

在用於製備經矽烷改質之二氧化矽溶膠之二氧化矽溶膠中所存在之膠體二氧化矽顆粒可得自(例如)沈澱二氧化矽、微二氧化矽(矽石煙)、熱解二氧化矽(煙霧狀二氧化矽)或具有足夠純度之膠體二氧化矽及其混合物。經矽烷改質之二氧化矽溶膠及用於製備經矽烷改質之二氧化矽溶膠的二氧化矽溶膠可含有其他元素，諸如胺、鋁及/或硼。該等元素可存在於膠體二氧化矽顆粒之中或之上，及/或存在於連續相(亦即分散液體)中。舉例而言，在 US 2,630,410 中描述經硼改質之二氧化矽溶膠。經氧化鋁改質之二氧化矽顆粒合適地具有約 0.05 至約 3 重量%、較佳約 0.1 至約 2 重量%之 Al_2O_3 含量。在經氧化鋁改質之溶膠中，

膠體二氧化矽顆粒之表面係藉由結合至顆粒之鋁酸鈉改質。舉例而言，在K. Ralph Iler, *The Chemistry of Silica*, 407-409頁，John Wiley & Sons (1979)及US 5,368,833中進一步描述經氧化鋁改質之二氧化矽溶膠之製備程序。

在矽烷改質前按照使用Sears所述滴定方法(有關參考，請參看上文)之比表面積量測所測定，在用於製備經矽烷改質之二氧化矽溶膠之二氧化矽溶膠中所存在的膠體二氧化矽顆粒合適地具有低於100 nm之平均粒徑，尤其處於約3至約22 nm、較佳約3至約16 nm且最佳約5至約12 nm之範圍內。在矽烷改質前，膠體二氧化矽顆粒合適地具有約20至約1,500、較佳約50至約900、更佳約70至約600 m²/g且最佳約200至約500 m²/g之表面積。

膠體二氧化矽顆粒較佳具有狹窄粒徑分布，亦即與平均粒徑之低相對標準差。該相對標準差為標準差與平均粒徑之數量比。相對標準差在數量上較佳為低於約60%、更佳低於約30%且最佳低於約15%。

在用於製備經矽烷改質之二氧化矽溶膠之二氧化矽溶膠中所存在的膠體二氧化矽顆粒合適地分散於水性液體中，較佳存在源自例如氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鋰、氫氧化四級銨或水溶性有機胺(諸如烷醇胺)或其混合物之穩定陽離子，以便形成水性二氧化矽溶膠。較佳使用不含任何其他溶劑之水性二氧化矽溶膠。膠體二氧化矽顆粒較佳帶負電荷。溶膠中之二氧化矽含量合適地為約20至約80重量%、較佳約25至約70重量%且最佳約30至60重量%。矽烷

改質前二氧化矽溶膠之pH值較佳為至少約7，更佳至少約7.5，且較佳小於11，更佳小於10.5。然而，對於經氧化鋁改質之二氧化矽溶膠而言，pH值合適地為約1至約12，較佳為約3.5至約11。

二氧化矽溶膠較佳具有低程度之黏聚。此可藉由確認溶膠之S值來測定。可按照由Iler & Dalton在*J. Phys. Chem.* 60卷(1956), 955-975中所述來量測及計算S值。二氧化矽含量、分散相體積、密度及二氧化矽溶膠之黏度會影響S值。可將低S值視為表示高度顆粒凝集或顆粒間吸引。用於製備根據本發明之塗料組合物之二氧化矽溶膠可具有20-100%、較佳30-90%、甚至更佳50-85%之S值。

用於製備經矽烷改質之二氧化矽溶膠之合適矽烷化合物包括參(三甲氧基)矽烷、辛基三乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷；異氰酸脂基矽烷，諸如參-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]異三聚氰酸酯； γ -巰丙基三甲氧基矽烷、雙-(3-[三乙氧基矽烷基]丙基)多硫化物、 β -(3,4-環氧環己基)-乙基三甲氧基矽烷；含有環氧基(環氧矽烷)、縮水甘油氧基及/或縮水甘油氧基丙基之矽烷，諸如 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)己基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)-乙基三乙氧基矽烷；含有乙烯基之矽烷，諸如乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基參-(2-甲氧乙氧基)矽烷、乙烯

基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷； γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三異丙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、苯基二甲基乙氧基矽烷、六甲基二矽氧烷、三甲基矽烷基氯化物、乙烯基三乙氧基矽烷、六甲基二矽氮烷及其混合物。US 4,927,749揭示可用於本發明之其他合適矽烷化合物。然而，最佳矽烷化合物為環氧矽烷及含有縮水甘油氧基或縮水甘油氧基丙基之矽烷化合物，尤其為 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷及/或 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷。

存在於根據本發明之塗料組合物中之矽烷改質的二氧化矽溶膠較佳具有至少6:1、更佳至少10:1、甚至更佳至少25:1、最佳至少40:1之 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比，且可具有200:1或以上之 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比，其中M表示鹼金屬離子及銨離子之總和。另外，有可能使用兩種或兩種以上具有不同 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比之二氧化矽溶膠之摻合物。該摻合物較佳具有至少6:1、更佳至少10:1、甚至更佳至少25:1、最佳至少40:1之 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比。溶膠可藉由諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鋰、氫氧化四級銨或水溶性有機胺(諸如

烷醇胺)之鹼性化合物來穩定。

除經矽烷改質之二氧化矽溶膠外，根據本發明之塗料組合物可含有未經改質之二氧化矽溶膠或經氧化鋁改質之二氧化矽溶膠。然而，未經改質之二氧化矽溶膠量應足夠低，以維持合適之適用期及低白鏽形成。額外或替代地，該塗料組合物可含有少量鹼金屬矽酸鹽(諸如矽酸鋰、矽酸鈉-鋰或矽酸鉀)、矽酸銨或矽酸四級銨。合適溶膠-矽酸鹽摻合物或混合物之其他實例可見於US 4,902,442。添加鹼金屬矽酸鹽或矽酸銨可改良塗料組合物之初始成膜特性，但鹼金屬矽酸鹽之量應足夠低，以便具有至少6:1、較佳至少8:1、更佳15:1以上、甚至更佳25:1以上且最佳40:1以上之黏合劑溶膠的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比。出於本申請案之目的，少量鹼金屬矽酸鹽意謂組合物中鹼金屬矽酸鹽與經矽烷改質之二氧化矽溶膠之重量比小於0.5、較佳小於0.25、更佳小於0.1。

根據本發明之塗料組合物亦可含有經溶解或分散之有機樹脂。該有機樹脂較佳為乳膠，例如苯乙烯丁二烯共聚物乳膠、苯乙烯丙烯酸共聚物乳膠、乙酸乙烯酯乙烯共聚物乳膠、聚乙烯醇縮丁醛分散液、聚矽氧/矽氧烷分散液或基於丙烯酸之乳膠分散液。可用合適乳膠分散液之實例包括XZ 94770及XZ 94755(均購自Dow Chemicals)；Airflex[®] 500、Airflex[®] EP3333 DEV、Airflex[®] CEF 52及Flexcryn[®] SAF34(均購自Air Products)；Primal[®] E-330DF及Primal[®] MV23 LO(均購自Rohm and Haas)；及Silres[®] MP42E、

Silres[®] M50E及SLM 43164(均購自Wacker Chemicals)。可使用可溶於水之聚合物(諸如丙烯醯胺聚合物)，但其為次佳的。有機樹脂較佳以不超過基於成膜組份之固體含量的30重量%、更佳2-15重量%之量存在於塗料組合物中。成膜組份之固體內含物包括無水有機樹脂及無水二氧化矽溶膠；其不包括顏料，諸如Zn粉末或Zn合金。較大量之有機樹脂可能在隨後焊接期間導致焊縫氣孔。已發現，添加有機樹脂可改良如油層類測試(cross hatch test)中所量測之經固化塗料之黏著力/內聚力。

根據本發明之塗料組合物進一步包含鋅粉末及/或鋅合金。

合適之鋅粉末較佳具有2至12微米之體積平均粒徑，且該鋅粉末最佳為可作為具有2至8微米之平均粒徑之鋅粉塵而市售之產品。鋅藉由電鍍機制來保護鋼材，且亦可能形成鋅腐蝕產物之保護層，從而增強由塗料提供之腐蝕保護。可用鋅合金來替代全部或部分鋅。

塗料中鋅粉末及/或合金之量以塗料之體積計(根據乾燥薄膜)一般為至少10%且至多可為90%。鋅粉末及/或合金可大體上為塗料之整體著色，或可舉例而言根據乾燥薄膜以塗料體積計佔至多70%(例如25至55%)，而塗料亦含有輔助腐蝕抑制劑，例如鉬酸鹽、磷酸鹽、鎢酸鹽或釩酸鹽(如US 5,246,488中所述)、如KR 8101300中詳細描述之超細二氧化鈦及/或氧化鋅及/或填充劑，諸如二氧化矽、經煅燒黏土、矽酸鋁、滑石粉、重晶石、雲母質氧化鐵、傳

導性展劑(例如磷鐵)或雲母。塗料中鋅粉末及/或合金之量根據乾燥薄膜以體積計較佳介於35%與60%之間，更佳介於40%與50%之間。在濕潤塗料組合物中，鋅粉末及/或合金之量以塗料組合物之總重量計較佳介於35重量%與60重量%之間，更佳介於40重量%與50重量%之間。

塗料組合物之固體含量一般為至少15體積%且較佳處於15至40體積%之範圍內，更佳處於20至35體積%之範圍內。固體的體積含量為根據存在於塗料組合物中之所有固體組份而計算之理論值。塗料組合物較佳具有一定黏度，以便藉由習知塗料塗佈器(諸如噴塗塗佈器，尤其為無氣噴塗或高容量低壓力(HVLP)噴塗塗佈器)來容易地塗覆，從而得到具有小於40微米、較佳介於12與25至30微米之間的乾燥薄膜厚度之塗料。

根據本發明之塗料組合物較佳具有8至11.5範圍內、更佳9至11範圍內之pH值。儘管吾人不欲受任何解釋pH值對於薄膜特性之效應之理論所限，但似乎pH值之增加將導致溶液中二氧化矽離子及/或矽酸鹽離子之量增加。此似乎有潛力實現塗覆塗料組合物後之原位凝膠強化。另外，pH值調整可具有微小適用期延長效應。當使用市售二氧化矽溶膠時，可選擇具有高pH值之溶膠且/或可調整溶膠之pH值。舉例而言，可藉由添加稀硫酸或氫氧化鈉或藉由添加諸如二甲基胺基乙醇(DMAE)之影響pH值之適用期延長劑來調整pH值。舉例而言，市售22 nm二氧化矽溶膠通常具有約8.5-9之pH值。將該等溶膠之pH值提高至10-11將顯著

改良塗層特性發展之速率。

塗料組合物可視情況進一步包含熟習此項技術者所熟知之添加劑，例如搖變減黏膠及/或流變控制劑(有機黏土、三仙膠、纖維素增稠劑、聚醚聚胺甲酸酯脲、(熱解)二氧化矽、丙烯酸系物等)、消泡劑(尤其當存在乳膠改質劑時)及視情況之第二適用期延長劑，諸如鉻酸鹽(例如重鉻酸鈉)或三級胺(例如三乙胺或二甲基胺基乙醇)。較佳搖變減黏膠及/或流變控制劑包括Bentone[®] EW(購自Elementis)，其為矽酸鈉鎂(有機黏土)；Bentolite[®] WH(購自Rockwood)，其為水合矽酸鋁；Laponite[®] RD(購自Rockwood)，其為水合矽酸鈉鎂鋰；HDK[®]-N20(購自Wacker Chemie)，其為熱解二氧化矽；及Rheolate[®] 425(購自Elementis)，其為水中之專屬丙烯酸分散液。較佳消泡劑包括Foamaster[®] NDW(購自Cognis)、Tego Foamex[®] 88(購自Tego Chemie)及Dapro[®] 1760(購自Elementis)。已發現，可能由於其他原因而存在於塗料組合物中之其他化合物亦可充當第二適用期延長劑。舉例而言，添加molywhite抗腐蝕顏料可實現適用期之微小延長。較佳第二適用期延長劑為三級胺，其對於適用期延長提供不使用鉻酸鹽之選擇。

塗料組合物之顏料體積濃度(PVC)較佳為40%與75%之間。相較於包含具有較小平均粒徑之二氧化矽溶膠之塗料組合物，包含具有大平均粒徑之二氧化矽溶膠之塗料組合物需要較低PVC。當PVC高於75%時薄膜特性將降低，而

PVC低於40%時所存在之鋅將不足以提供有效之長期(亦即至少6個月)腐蝕保護。

顏料體積濃度(PVC)為顏料在乾燥油漆薄膜中之體積百分比。在本說明書之情況下，將顏料定義為除成膜組份外之任何固體組份。將二氧化矽溶膠及有機樹脂視為成膜組份。通常將臨界顏料體積濃度(CPVC)定義為在該等情況下之顏料體積濃度：恰好存在足夠黏合劑以便在顏料表面上提供經完全吸附之黏合劑層，且填充緊密包裝系統中顆粒之間的所有空隙。可藉由使用恰好足夠之亞麻子油來浸潤乾燥顏料以形成黏著團塊，從而測定臨界顏料體積濃度。該方法得到稱為"吸油量"之值，經由該值可計算臨界顏料體積濃度。用於測定吸油量之方法係在英國標準3483(BS3483)中描述。

根據本發明之塗料組合物可被提供作為兩個(或兩個以上)包裝系統，其中該兩個(或兩個以上)包裝之內含物在塗料塗覆之前充分混合。第一包裝可含有二氧化矽溶膠及視情況之有機樹脂，鋅粉末及/或合金以乾燥形式存在於第二包裝中。此防止鋅粉末及/或合金在儲存期間與水反應。

舉例而言，亦可能藉由在塗覆之前不久添加且充分混合塗料組合物之所有成份來在塗覆塗料組合物之前製備塗料組合物。該方法亦可稱為塗料組合物中組份之線上混合。

經塗覆之塗料組合物層之薄膜特性的發展可藉由後期處理方法來加速，在該方法中可使用提高塗料薄膜強度之溶

液來處理基材。在彼情況下，較佳方法係如下：使用根據本發明之塗料組合物來底漆塗佈金屬基材，且在底漆塗層乾燥至觸摸感覺為乾燥之程度後，用薄膜強化溶液對其進行處理。該提高底漆塗層之薄膜強度之溶液一般可為無機鹽之水溶液或具有反應性含矽基團之材料之溶液。

對於在標準乾燥薄膜厚度(15-20 μm)下塗覆之塗料，視情況塗覆至底漆塗層之薄膜強度增強溶液之量一般係處於0.005-0.2、較佳0.01-0.08公升/平方公尺經底漆塗佈表面(L/m^2)之範圍內。如此量之溶液可方便地藉由噴塗法來塗覆。當然，若塗料經過度塗覆(亦即乾燥薄膜厚度大於20 μm)，則後期處理溶液之濃度或體積應增加。

當視情況經塗覆之薄膜強度增強溶液為無機鹽之水溶液時，其一般具有至少0.01 M且較佳至少0.03 M之濃度。該無機鹽溶液之濃度可為至多0.5 M或1 M或甚至更高。該無機鹽可為單價陽離子鹽，諸如鹼金屬或銨鹽；二價陽離子鹽，諸如鋅、鎂、鈣、銅(II)或鐵(II)鹽；三價陽離子鹽，諸如鋁或銻(III)鹽；或四價陽離子鹽，諸如銻(IV)鹽；及單價陰離子鹽，諸如鹵化物，例如氟化物、氯化物或溴化物；或硝酸鹽；或多價陰離子鹽，諸如硫酸鹽或磷酸鹽。亦可使用上述鹽之混合物。已發現有效之無機鹽溶液之實例為硫酸鎂、硫酸鋅、硫酸鉀、硫酸鋁、硫酸鐵、硫酸銻(IV)、硫酸銅、氯化鈉及氯化鉀，儘管氯化物可能由於其促進鋼基材腐蝕之趨勢而並非最佳。較佳使用硫酸鋅或硫酸鋁。無機鹽溶液以重量計之濃度較佳處於0.5-20重量%

之範圍內。

當視情況經塗覆之薄膜強度增強溶液為具有反應性含矽基團之材料的水溶液時，其可能包含作為具有活性含矽基團之材料的矽酸鹽。該薄膜強度增強溶液可為鹼金屬矽酸鹽溶液，例如矽酸鉀或矽酸鋰；或矽酸銨溶液，或其可為鹼金屬聚矽氧鹽，例如矽酸烷酯溶液。該溶液之較佳濃度處於0.5-20重量%之範圍內。

塗料組合物之塗覆層之薄膜特性的發展可替代地藉由視情況後期處理之塗佈基材在水中之浸沒，或藉由在具有至少50%、較佳至少80%之相對濕度之氣氛下調節視情況後期處理之塗佈基材來加速。金屬基材較佳經根據本發明之塗料組合物底漆塗佈，且在底漆塗層乾燥至觸摸感覺為乾燥之程度後，將其浸沒於水中或替代地保存在具有至少80%、更佳至少50%之相對濕度之氣氛中。或者，金屬基材經根據本發明之塗料組合物底漆塗佈，且在底漆塗層乾燥至觸摸感覺為乾燥之程度後，首先用薄膜增強溶液處理，接著將其浸沒於水中或替代地保存在具有至少80%、更佳至少50%之相對濕度之氣氛中。

當薄膜特性之快速發展不存在問題時，可能使未經後期處理之塗料在低相對濕度(例如25%與50%之間的相對濕度)下乾燥。塗層特性之發展速度減慢，但最終將獲得良好塗層特性。

根據本發明之塗料組合物具有關於多種環氧底漆之良好塗飾特徵(包括在風化時)。

實例

根據本發明之塗料組合物係按如下方法製備：

在第一步驟中，藉由將1,000 g之Silquest A-187(含縮水甘油氧基之環氧矽烷，購自GE Silicones)添加至3 L燒杯中約50至70 g之預水解矽烷剩餘液(heel)中，製備預水解之矽烷。在緩和攪動下添加1,000 g去離子水。該攪動持續約1小時。獲得預水解矽烷之澄清混合物。

在矽烷水解期間產生熱量，導致約5-10°C之溫度升高。將預混合物之溫度保持在35°C以下，以防止矽烷之自凝結。該自凝結可表現為混濁度增加。預混合物之pH值為中性的，亦即約7。預混合物通常可保持穩定達數月。

在下一步驟中，藉由在5 L玻璃反應器中將5,000 g之Bindzil 30/360(未經改質之7 nm二氧化矽溶膠，購自Akzo Nobel(Eka Chemicals))加熱至60°C來製備經改質二氧化矽溶膠。在充分攪動下以2.2分子/nm²/hr之速率將預混合物添加至溶膠中，預混合物之量視所需矽烷改質程度而定。在完成添加後，將混合物倒入5 L塑膠轉鼓中且靜置冷卻至室溫(約30分鐘)。

添加至二氧化矽溶膠之矽烷總量在2重量%與20重量%矽烷/二氧化矽溶膠(基於乾重)之間變化。

在矽烷與溶膠反應期間，pH值增加約0.5單位。可觀察到溶膠之比表面積之銳減(如藉由G.W. Sears, *Analytical Chemistry*, 28(12)卷，1981-1983頁(1956)中所述之滴定方法而量測)，其表示矽烷與矽烷醇表面基團在溶膠上之反

應。

將所得經矽烷改質之二氧化矽溶膠與其他塗料組份組合，以獲得以下塗料組合物：

材料	重量%
經矽烷改質之二氧化矽溶膠(30重量%溶膠)	27.60
Bentone® EW(膨潤土，購自Elementis)	0.35
水	14.60
消泡劑	0.10
XZ 94770®(50體積%固體之苯乙烯/丁二烯有機乳膠，購自Dow Chemicals)	1.69
Molywhite® 212(鉬酸鈣鋅，粒徑4.1 μm之抗腐蝕顏料，購自Sherwin Williams)	6.12
Huber 2000C®(經煅燒之鋁矽酸鹽)	1.14
鋅粉塵(7 μm平均粒徑金屬粉末，購自Trident Alloys)	28.35

為了量測具有不同程度矽烷改質之塗料組合物之適用期，將塗料組合物塗覆於鋼基材上，且在23°C及60% RH(相對濕度)下儲存。在混合成份與在基材上塗覆之間使用不同時間間隔。塗覆24小時後，測試塗料之耐磨性(濕式雙摩擦測試；WDR)。

在濕式雙摩擦測試中，使用數滴水將經塗佈表面濕潤，接著使用輕壓力以棉簽摩擦。往復一個來回為一次雙摩擦。將結果表示為移除塗料時之雙摩擦次數。若塗料可經受100次雙摩擦，則將最終乾燥薄膜厚度(dft)與初始值進行比較。若乾燥薄膜厚度降低25%以上，則將結果表示為>100。若乾燥薄膜厚度降低25%以下，則將結果表示為>>100。

在表1中列出測試結果。

使用兩種組合物作為對照：(i)包含相同二氧化矽溶膠但未經矽烷改質之組合物及(ii)根據WO 03/022940之組合

物，其中僅在小於一分鐘內(添加速率：約60-100矽烷分子/nm²/hr)使用低攪拌速率將Silquest A-187(以等於14重量%矽烷改質之量)添加至未經改質之二氧化矽溶膠、Bentone® EW及XZ 94770溶膠之混合物中，此後將該混合物靜置24小時，然後在其他化合物中混合。後一程序得到具有可見濁度之溶膠(可能係歸因於矽烷之自凝結或溶膠顆粒之橋接絮凝)。

表1：WDR，塗覆後24小時

%矽烷	混合與基材上塗覆之間的時間					
	-(新鮮)	1小時	2小時	4小時	6小時	24小時
0(比較)	7	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
8	>100	>100	>100	>100	>100	>100
10	>100	>100	>100	>100	>100	>100
12	>100	>100	>100	>100	>100	>100
14	>100	>100	100	100	>100	>100
14(添加，未改質；比較)	>100	70	60	69	n.d.*	n.d.*

*未測定，此係因為塗料組合物已凝膠化至阻礙其塗覆至表面之程度。

該等結果展示根據本發明之塗料組合物具有24小時以上之適用期，且展示良好之薄膜特性。不含矽烷之對照組合物及其中以極快速度添加矽烷之對照組合物具有明顯較短之適用期。

其中快速添加14%矽烷之對照組合物在添加矽烷後2週及4週經受相同測試，以觀察在儲存後是否會改良特性(歸因於矽烷與溶膠表面緩慢反應)。然而，結果展示發生相反情況：溶膠在儲存期間變得較不穩定，如下文表2中所示。

表2：WDR，塗覆其中將14%矽烷快速添加至二氧化矽溶膠之對照組合物24小時後

	混合與基材上塗覆之間的時間				
	-(新鮮)	1小時	2小時	4小時	6小時
第2週	43	90	52	41	n.d.*
第4週	6	8	5	4	n.d.*

*未測定，此係因為塗料組合物已凝膠化至阻礙其塗覆至表面之程度。

藉由將經塗佈基材在45°C水浴上以45°之角度在冷凝室中保存24小時，於極端條件下測定防白鏽性。在此測試期間，水蒸氣在經塗佈基材上冷凝，且冷凝水沿基材流回水浴中。

在24小時後，目視檢查經塗佈之基材是否有白鏽形成。白鏽之程度係指經白鏽覆蓋之表面積的百分比。結果展示在表3中。使用經含有未經改質之二氧化矽溶膠之塗料塗佈的基材作為對照。

表3：防白鏽性

矽烷(重量%)	白鏽程度(%)：
0*	50-75
2*	50
8	10
10	10
12	5
14	1
20	<0.1

*比較

該表展示，根據本發明之組合物展示改良之防白鏽性。使用經14-20重量%之矽烷混合物改質之二氧化矽溶膠獲得最佳結果。即使在戶外暴露5個月，在該等塗層上亦觀察

不到白鏽。

然而，含有經20重量%之矽烷化合物改質之二氧化矽溶膠之塗料組合物傾向於形成紅鏽，顯然此係歸因於塗料組合物由於薄膜特性降低而從基材上脫落。

十、申請專利範圍：

1. 一種適於塗佈預期進行製造及塗飾之金屬基材之塗料組合物，該組合物包含(i)鋅粉末及/或鋅合金以及(ii)經改質之二氧化矽溶膠，其包含以基於矽烷化合物及膠體二氧化矽顆粒之組合乾重之8-18重量%之一或多種矽烷化合物改質之膠體二氧化矽顆粒，且可藉由將該或該等矽烷化合物以不超過每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面20個矽烷分子之速率添加至該二氧化矽溶膠而獲得。
2. 如請求項1之塗料組合物，其中該金屬基材為鋼基材。
3. 如請求項1之塗料組合物，其中將該或該等矽烷化合物以不超過每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面5個矽烷分子之速率添加至該二氧化矽溶膠。
4. 如請求項1至3中任一項之塗料組合物，其中在至少 50°C 之溫度下將該或該等矽烷化合物添加至該二氧化矽溶膠。
5. 如請求項1至3中任一項之塗料組合物，其中存在於該二氧化矽溶膠中之至少60重量%的矽烷化合物係與膠體二氧化矽顆粒之表面結合或連接。
6. 如請求項1至3中任一項之塗料組合物，其中該二氧化矽溶膠另外經氧化鋁改質。
7. 如請求項1至3中任一項之塗料組合物，其中該經一或多種矽烷化合物改質之二氧化矽溶膠具有至少6:1之 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比，其中M表示鹼金屬離子及銨離子之總和。
8. 如請求項1至3中任一項之塗料組合物，其中該經一或多種矽烷化合物改質之二氧化矽溶膠中的膠體二氧化矽顆

粒具有 3 nm與 22 nm之間的平均粒徑。

9. 如請求項 1至 3中任一項之塗料組合物，其中該矽烷化合物為環氧官能性矽烷化合物。
10. 如請求項 1至 3中任一項之塗料組合物，其進一步包含以成膜組份之固體含量計至多 30重量%之有機樹脂。
11. 如請求項 1至 3中任一項之塗料組合物，其具有 9至 11範圍內之 pH值。
12. 一種用於製備如請求項 1至 8中任一項之塗料組合物之方法，該方法包含以下步驟
 - (i)將至少一種預水解之矽烷化合物以不超過每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面 20個矽烷分子之速率添加至二氧化矽溶膠，以形成經矽烷改質之二氧化矽溶膠，及
 - (ii)將鋅及/或鋅合金及視情況之其他組份添加至該經矽烷改質之二氧化矽溶膠。
13. 一種金屬基材，其係經如請求項 1至 11中任一項之塗料組合物塗佈。
14. 一種提供金屬基材防白鏽性之組合物的用途，該組合物包含(i)鋅粉末及/或鋅合金以及(ii)經改質之二氧化矽溶膠，其包含以基於矽烷化合物及膠體二氧化矽顆粒之組合乾重之 8-18重量%之一或多種矽烷化合物改質之膠體二氧化矽顆粒，且可藉由將該或該等矽烷化合物以不超過每小時每 nm^2 膠體二氧化矽表面 20個矽烷分子之速率添加至該二氧化矽溶膠而獲得。