

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：97/113330

※ 申請日期：97.5.9

※IPC 分類：C09D 5/00

一、發明名稱：(中文/英文)

底漆組合物

A PRIMER COMPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商PPG公司

PPG B.V.

代表人：(中文/英文)

大衛 派屈克 沃希

WALSH, DAVID PATRICK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭艾德尤梭恩市阿姆斯特丹希路14號

AMSTERDAMSEWEG 14, NL-1422 AD UITHOORN,

THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 麥克 吉拉德

GILLARD, MICHEL

2. 吉拉德 吉斯

GEELS, GERARD

3. 亞伯特 迪克 布克

BROEK, ALBERT DIRK

國 籍：(中文/英文)

1. 比利時 BELGIUM

2. 荷蘭 THE NETHERLANDS

3. 荷蘭 THE NETHERLANDS

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05月10日；07107968.5

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎底漆組合物，使用上述新穎底漆之新穎方法，半導體光觸媒之用途，雙層塗層系統及新穎的經塗布基板。

【先前技術】

通常將環氧塗層諸如基於與(例如)聚醯胺、多元胺或聚醯胺加成物反應之芳族縮水甘油醚之環氧塗層(該等加成物係基於縮水甘油醚與多元胺或聚醯胺之反應產物)，或基於經改質之雙酚A之二縮水甘油醚(DGEBA)(例如，經脂肪酸改質之DGEBA)之環氧塗層，使用於防護塗層及船舶塗料。此類塗層對金屬基板具有強黏著力並具有良好的抗腐蝕性以及對某些化學品的抗性。

塗覆的底漆塗層兼具最小與最大重塗間隔，該間隔係取決於底漆性質及大氣條件。最大重塗時間係在發生不可接受的塗層間黏著之前所允許的時間。底漆塗層暴露於大氣條件(特別是日光)會降低最大重塗時間，並因此引起脫層。延長重塗週期將較有利，特別是在經底塗的組件要暴露數個月之應用中(諸如分段階段(block stage)造船)。

與環氧基底漆塗層之紫外暴露相關之脫層問題亦導致在用表塗層重塗之前需要對環氧面底漆進行昂貴的鹼洗及/或機械砂磨。或者，可在分段階段塗覆一抗紫外線上層。此一抗紫外線層通常係聚胺基甲酸酯塗層。在分段階段塗覆此抗紫外線層作為上底漆塗層的目的在於防止最終的表

塗層在潮濕條件下與上底漆塗層脫層。然而，該抗紫外線聚胺基甲酸酯層之抗腐蝕性比環氧基底漆差，因此在面塗布之前塗覆單一聚胺基甲酸酯底漆層至金屬基板係不可接受，正如在分段階段塗布單一環氧底漆層隨後在船體階段塗布表塗層係不可接受。因此使用一至少三層(環氧底漆、抗紫外線聚胺基甲酸酯中間塗層及表塗層)的低效系統。

已知曉半導體光觸媒，且其被用於要求防污及易於清潔特性之表塗層。已知其亦被用於空氣淨化。其亦被報導在需要利用表塗層之電絕緣方面之潛在用途(FATIPEC 2006年會議，VII.P-10 Manerov等人，二氧化鈦對環氧寡聚物利用胺硬化劑之硬化的影響(INFLUENCE OF TITANIUM DIOXIDE ON THE HARDENING OF EPOXY OLIGOMERS WITH THE AMINE HARDENERS)。尚不知曉將半導體光觸媒諸如光催化金屬氧化物使用在底漆塗層中，因為經另一塗層覆蓋之底漆塗層在使用時不需要任何防污、易清潔或絕緣性質。

已知曉光催化金屬在包括非底漆塗層之組合物中之用途(Xiandai Tuliao Yu Tuzhuang (2006), 9(9), 12-13, Zeng, Fan-hui等人；CN 1743362A; JP2006143815 A2; Trends in Air Pollution Research (2005), Hidaka, Hisao等人；KR 2003013139 A；及 Materials Science (New York)(Fiziko-Khimichna Mekhanika Materialiv之譯文)(1999), 35(1), 125-128。

【發明內容】

本發明之一目的係克服一或多個上述問題。

根據本發明之第一態樣，提供一種用於一金屬(較佳係銅)基板之含有適合有機黏結劑之底漆塗層組合物，其特徵在於存在至少一完全分散於底漆塗層組合物中之半導體光觸媒。

底漆塗層組合物中較佳亦可存在適合含量的抗腐蝕劑以防止腐蝕。

根據本發明之第二態樣，提供一種塗布一金屬(較佳係銅)表面之方法，其包括以下步驟：

- a)將根據本發明第一態樣之底漆塗布於該金屬基板；
- b)將底漆暴露於紫外輻射(較佳係日光)，以至少部分地產生有機黏結劑之光催化降解；
- c)視需要清洗經暴露底漆塗層之表面；及
- d)將一表塗層直接塗布於經光催化降解及視需要經清洗之底漆塗層表面。

根據本發明之第三態樣，提供一種根據本發明第一態樣之底漆組合物作為一底漆之用途。

根據本發明之第四態樣，提供一半導體光觸媒在一底漆塗層組合物中作為一表塗層對底漆之助黏劑或作為一底漆對表塗層之脫層抑制劑之用途。

該半導體光觸媒通常係呈粒子之形式，其較佳分散於底漆組合物中。該半導體可選自任何半導體光觸媒。適合的半導體光觸媒可為金屬硫族化合物及習知的半導體。適合

的硫族化合物包括光催化金屬氧化物與光催化金屬硫化物。

適合的光催化金屬氧化物包括(例如)金紅石 TiO_2 、銳鈦礦 TiO_2 、板鈦礦 TiO_2 、非晶形 TiO_2 、鈦酸鋇(SrTiO_3)、氧化錫(IV)(SnO_2)、氧化鋅(II)(ZnO)、氧化鐵(II)(FeO)、三氧化二鉍(Bi_2O_3)、氧化銅(I)(Cu_2O)、氧化鐵(III)(Fe_2O_3)、五氧化二釩(V)(V_2O_5)、二氧化錳(MnO_2)、氧化銀(I)(Ag_2O)、氧化鎘(II)(CdO)、三氧化二銦(III)(In_2O_3)、三氧化鎢(WO_3)及二氧化鎢(WO_2)。該光催化金屬氧化物較佳係選自由上述實例組成之群。

適合的光催化金屬硫化物包括硫化銅(I)(Cu_2S)、硫化鋅(ZnS)、硫化銦(In_2S_3)、硫化鉛(PbS)、硫化鉬(MoS_3)、硫化銻(Sb_2S_3)或(Sb_3S_3)、硫化鉍(Bi_3S_3)或(Bi_2S_3)、硫化鋅鎘(ZnCdS_2)、硫化鎢(WS_2)、硫化鎘(CdS)。

其他適合的光催化金屬硫族化合物包括其他16族硫族元素之(通常係二元)金屬化合物，諸如硒化鎢(WSe_3)、硒化鉛(PbSe)、硒化鎘(CdSe)、硒化銦(In_2Se_3)及碲化鎘(CdTe)。

可用作光觸媒的適合的習知半導體包括砷化鎵(GaAs)、矽(Si)、硒(Se)、磷化鎘(Cd_2P_3)及磷化鋅(Zn_2P_3)。

該半導體光觸媒較佳係銳鈦礦 TiO_2 。

可選擇單一的半導體光觸媒或任何兩種或兩種以上半導體光觸媒之混合物。較佳的半導體光觸媒係化學及生物學惰性、容易取得且使用簡單。半導體光觸媒藉由日光活化

為特佳。

較佳的光觸媒族群係光催化金屬氧化物，更佳係選自氧化鋅(II)或 TiO_2 之金屬氧化物。若選擇 TiO_2 ，則可選擇單一形式的 TiO_2 或其形式之混合物。銳鈦礦型二氧化鈦 TiO_2 或銳鈦礦/金紅石混合物係更佳。銳鈦礦型二氧化鈦 TiO_2 係最佳。一可容易從市面購得、無害且化學穩定之銳鈦礦/金紅石混合物之適合實例係 Degussa P25，其係一種精細粉碎的物質， $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ，含有70:30比率的銳鈦礦與金紅石。

其他適合的銳鈦礦型 TiO_2 實例係PC-105(來自美聯無機化工公司(Millennium Inorganic Chemicals))、Tronox AK-1及Tronox 8652(來自Tronox公司)；及Sirius Luster Pearl系列之銳鈦礦產品-S1120、S1200、S1210及S1220(來自諾文特化工(Novant Chemicals)，來寶集團(Noble Group)之一分公司)。該等Luster Pearl系列形式係基於一在雲母上的銳鈦礦型 TiO_2 薄層。因此，應理解本發明可延伸至將至少一半導體光觸媒結合在一適合的基板諸如雲母上。

銳鈦礦形式比金紅石形式需要更高光能，但顯示出更強的光活性。其可由銳鈦礦中較長的激態壽命以及銳鈦礦表面對陰離子形式氧的更佳吸附所解釋。

不受制於理論，光催化反應最可能發生在金屬氧化物粒子表面上。因此，較小的粒度係較佳。然而，粒度越小，則分散該等粒子的難度越大。因此，需找出一可提供適當分散及足夠光催化活性的粒度平衡。

半導體光觸媒之平均粒度較佳係在0.01至100 μm ，更佳0.05至10 μm ，最佳0.05至5 μm 之範圍內。奈米尺寸範圍亦係可能，諸如1-800 nm。

根據本發明之適合黏結劑係有機黏結劑。該底漆塗層較佳可基於任何適合的有機塗層黏結劑諸如醇酸樹脂、聚酯、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系或環氧樹脂，然而其較佳係一環氧基底漆組合物。

為了避免疑問，當提及底漆時應將其視為包括其他在表塗層之前的塗層，包括構造塗層、中間塗層或連接塗層。

該底漆較佳包括熟習此項技術者所熟知的適合添加劑，包括適合的顏料。

令人驚訝地，藉由使用本發明之底漆塗層組合物可延長本發明第二態樣中在步驟b)與c)或d)之間經過的時段，其仍產生令人滿意的底漆對外塗層黏著力。其之所以令人驚奇係因為半導體光觸媒暴露於紫外輻射將導致黏結劑催化降解，因此未預期到底漆之主要特性(即外塗層黏著力)的改善。

有利地，藉由利用本發明之底漆，金屬基板諸如船體可用底漆與表塗層塗布，而與在塗布兩塗層間之間隔(即紫外線暴露)無關且與此等塗層之暴露於水浸無關。本發明的一特別優點係於一新船之「分段階段」塗布底漆組合物，且於船體階段塗布聚胺基甲酸酯或環氧表塗層，而無需昂貴的表面清洗及/或機械砂磨或在塗布表塗層之前額外抗腐蝕底漆之上塗布防紫外線塗層。較長的塗層間時

間間隔使專案工程師在規畫現場塗漆活動時可有最大的彈性。

組合物中之半導體光觸媒較佳係在1-40% w/w總乾組合物，更佳1-30% w/w總乾組合物，特佳5-30% w/w或10-30% w/w總乾組合物之範圍內。

除半導體光觸媒之外，額外的組分可有助於本發明之方法。例如，已發現伴隨使用鋇化合物可進一步改良諸如外塗層黏著力的性質。較佳存在一或多種鋇化合物諸如氧化鋇，其較佳係溶解於該組合物之溶劑中。該組合物中鋇化合物之量通常係在與半導體光觸媒相似之範圍內，例如，鋇化合物：半導體光觸媒之比率係介於1:100與3:1之間，更通常介於1:10與2:1之範圍，最通常介於1:5至1:1 w/w之範圍內。

半導體光觸媒因其防污及易清潔特性而已知其在自清潔塗層領域中之用途。因此，已知將半導體光觸媒用於要求防污及/或易清潔特性之表塗層。迄今為止，尚不知曉將光催化物質使用於底漆塗層中，因上述塗層並非表塗層，而不需要防污或自清潔特性。

因此，根據本發明另一態樣，提供一種經塗布基板，其包括一金屬基板、一位於基板上之根據本發明第一態樣的初始底漆塗層及至少一表塗層。該表塗層可與底漆塗層不同，且較佳係一具有不同組合物的塗層。適合的表塗層將係熟悉技術人士所知曉。

根據本發明又另一態樣，提供一種經塗布基板，其包括

一基板及位在至少一基板表面上的一系列塗層，該等塗層包括一或多個內塗層及一外塗層，該等內塗層中之至少一者係根據本發明之第一態樣。

本發明之底漆組合物較佳包括一適合的溶劑。

本發明之底漆組合物通常大體上不含撥水性氟樹脂。

本發明底漆塗層中適合的添加劑包括：

助劑或添加劑諸如溶劑、著色劑、礦物油、填料、彈性體、抗氧化劑、穩定劑、消泡劑、增量劑、增塑劑、催化劑、顏料、顏料膏、強化劑、流動控制劑、增稠劑、阻燃劑、額外的硬化劑及額外的可固化化合物，取決於應用。

根據本發明之組合物之固化，當必要時，通常進行得非常迅速，且通常可在自 -10°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$ ，特別是自 0°C 至 40°C ，更特別係自 3°C 至 20°C 範圍內的溫度下發生。

其他組分

任何本發明中所用的溶劑係能夠溶解該黏結劑及任何固化劑的溶劑。實例包括烴諸如甲苯或二甲苯，醚諸如乙醚，氯化烴諸如二氯甲烷或四氯甲烷，醇諸如異丙醇，酮諸如甲基乙基酮，酯諸如乙酸乙酯等。溶劑之量取決於應用，但(存在時)通常係以相對於環氧樹脂與固化劑在1:5至10:1間之重量比存在。亦可設想無溶劑的環氧底漆。

對於抗腐蝕底漆，可使用抗腐蝕塗層技術中已知的特定顏料。例如，可使用各種防銹顏料。增量劑之實例包括一般的無機填料(滑石、矽酸鋁等)。顏料之實例包括鋅粉(Zn)、磷酸鋅與鋁粉(Al)。

其他可用的顏料包括雲母氧化鐵(MIO)及玻璃薄片。用於環氧樹脂之催化劑可為第三胺。酚與水楊酸亦可用作固化促進劑。熟悉技術人士知曉其他各種固化促進劑，諸如在FATIPEC 2006年會議，VII.P-10 Manerov等人，二氧化鈦對環氧寡聚物利用胺硬化劑之硬化的影響中所揭示者。

添加劑之實例包括防流掛劑及防沉劑、防浮劑、防沫劑及防爆裂劑、平滑劑及霧面劑。一防流掛劑/防沉劑之實例係脂族雙醯胺觸變劑。一防浮劑之實例係添加聚矽氧的脂族多羥羧酸。一防沫劑/防爆裂劑之實例係一特用乙烯基聚合物(此等試劑係從楠本化成(Kusumoto Chemicals)公司購得，並分別包括Disparlon 6900-20X、Disparlon 2100及Disparlon 1950)。

本發明之環氧基底漆組合物可以類似一基於環氧樹脂之普通塗料的方式製成。即，將除固化劑外之所有成分與環氧樹脂混合形成一塗層溶液；將單獨的固化組合物或經溶劑或其類似物稀釋的固化組合物用作固化組合物；及在使用前立即將底基塗層溶液與固化組合物混合。換言之，可將本發明之組合物製備成為所謂的雙組分塗料。半導體光觸媒較佳係在與該固化劑混合之前存在於底基塗料中。因此，在本發明另一態樣中，提供一種含有一適合有機黏結劑之用於一金屬(較佳係鋼)基板之預固化(較佳係基於環氧樹脂)底漆組合物，其特徵在於存在至少一種完全分散於預固化底漆塗層組合物中的半導體光觸媒。

如上所述，當採用雙組分塗層系統時，預固化之基於環

氧樹脂之組合物及固化組合物係在要塗覆塗層之前立即混合。塗層塗覆可藉由普通的塗覆方法諸如刷塗、滾塗或噴塗進行。塗層塗覆係在塗層溶液與固化劑混合後的可用時間間隔內進行。該可用時間通常為30分鐘(若是聚脲基底漆則時間更短)至8小時，及在溶劑型塗料之情況中為3至8小時。乾燥通常係在常溫下進行，及乾燥時間通常為8至24小時。

塗覆一根據本發明之抗腐蝕及抗紫外塗層之方法係一在經塗覆的目標上形成至少一底漆層後再形成一表塗層之方法。此方法之一顯著特點係底漆層之最上層表面係利用本發明之上述底漆組合物所形成。

請注意可將防銹塗層、底漆塗層等塗覆於需塗布目標之表面。在塗覆一根據本發明之抗腐蝕及抗紫外塗層之方法中，至少底漆層之最頂層塗層係藉由塗覆本發明之上述底漆組合物所形成。藉由塗覆此底漆組合物所形成的塗層膜之厚度將根據預期用途等而變化，但就乾膜厚度而言通常為30至800 μm ，更通常為30-400，最通常為50-250 μm 。如上所述，乾燥通常係在常溫下進行，且乾燥時間為數秒至24小時。

該底漆可作為多層進行塗覆。因此，亦可藉由塗覆本發明之組合物複數次以致存在多層，而使底漆產生一層合結構。每次塗覆的塗層量並無特殊限制，但通常塗覆塗料以產生每層10至500 μm 之上述乾膜厚度。

可將一通常在塗覆防腐蝕塗層後使用的表塗層用作在一

以上述方式形成的最頂層底漆層上所形成的表塗層。例如，可在用作底漆層的塗料之上使用一習知之表塗層材料。表塗層黏結劑材料之具體實例包括用於油基塗層中者及基於長油苯二甲酸樹脂、聚矽氧醇酸樹脂、酚樹脂、氯化橡膠樹脂、環氧樹脂、改質環氧樹脂、焦油環氧樹脂、氯乙烯樹脂、2K聚胺基甲酸酯、聚脲樹脂、氟樹脂及經聚矽氧改質之樹脂者。可將可阻止生物附著的丙烯酸系樹脂或乙烯基樹脂"防污塗層"用作功能性塗料。上述塗料中，環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、醇酸樹脂及丙烯酸系樹脂係特別有利。該表塗層較佳係非融合的，即不藉由對(例如)一粉末塗層施加熱而塗覆。

為了避免疑問，當文中提及"表塗層、外塗層或其類似物"時係指直接(即沒有中間層)塗在最頂層底漆組合物塗層上的塗層，而非頂端底漆塗層或構造塗層，除非另外明文規定。

表塗層之乾膜厚度通常為每層20至2000 μm ，更通常為20-500 μm ，最通常為50-250 μm 。乾燥通常係在常溫下進行，且乾燥時間為數秒至24小時。如同底漆層之情況，表塗層亦可以多層塗覆。

本發明能延長形成最頂層底漆層與塗覆表塗層之間的時間間隔。其詳細的原因尚不清楚，但顯然加入半導體光觸媒引起最頂層底漆層-相鄰表塗層界面間的黏著力改善，即使當延長外塗覆間隔時亦然。

當在抗腐蝕與抗紫外塗層之塗覆中用作底漆層時，本發

明之塗料組合物賦予相對於表塗層的極佳黏著力。特別地，由於可延長形成底漆層與塗覆表塗層之間的時間間隔，因而與迄今為止相比塗覆表塗層之自由度更大。因此，本發明對於塗覆大型結構物(諸如船)之防腐蝕塗層將特別有用。

用於本發明的適合的底漆黏結劑將為熟習底漆塗層技術者所知。如上所述，一較佳黏結劑樹脂係一環氧基樹脂。

可從手冊A. M. Paquin, "Epoxidverbindungen und Harze" (環氧化合物與樹脂), Springer Verlag, 柏林1958, 第IV章及H. Lee及K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins(環氧樹脂手冊)" MC Graw Hill Book Company, 紐約1982 Reissue, 以及C. A. May, "Epoxy Resins-Chemistry and Technology(環氧樹脂-化學與技術)", Marcel Dekker, Inc. New York and Basle, 1988中找到適合環氧化合物之明細列表。

適合的環氧樹脂固化劑包括多元胺與聚醯胺。該等化合物為目前一般技術水準的一部分，並特別在Lee & Neville, "環氧樹脂手冊(Handbook of Epoxy Resins)", MC Graw Hill Book Company, 1987, 第6-1至10-19章中述及。

用於本發明的適合的環氧基表塗層可係基於以上詳述之環氧樹脂底漆調配物，並含有熟悉技術人士所知的適合表塗層添加劑諸如有色顏料及光澤添加劑。

聚胺基甲酸酯基表塗層

適合的聚胺基甲酸酯樹脂基表塗層在"保護性塗層之化

學基礎及組合物 (Protective Coatings Fundamentals of Chemistry and Composition)", Hare, 匹茲堡 (Pittsburgh), 1994第16章中述及, 其內容以引用的方式併入本文中。

可與本發明之底漆組合使用的聚胺基甲酸酯表塗層通常係熟悉技術人士所知的源自適合多元醇與異氰酸酯之組合之雙組分固化型聚胺基甲酸酯塗層組合物。

通常, 本發明之表塗層或外塗層並非聚醯胺基塗層。為了避免疑問, 術語聚醯胺基塗層並不延伸至基於其他樹脂之塗層, 但其包含聚醯胺諸如聚醯胺固化環氧樹脂。

醇酸樹脂基表塗層

適合的醇酸樹脂基表塗層在"保護性塗層之化學基礎及組合物 (Protective Coatings Fundamentals of Chemistry and Composition)", Hare, 匹茲堡, 1994第12章中述及, 其內容以引用的方式併入本文中。

環氧酯基表塗層

亦可使用類似醇酸樹脂的環氧酯基表塗層。該等與上述醇酸樹脂類似, 僅除了多元酸之存在並非必要, 通常使環氧基樹脂與脂肪酸油或(甲基)丙烯酸反應以產生酯鍵。

丙烯酸系樹脂基表塗層

適合的丙烯酸系樹脂基表塗層在"保護性塗層之化學基礎及組合物 (Protective Coatings Fundamentals of Chemistry and Composition)", Hare, 匹茲堡, 1994第8章中述及。

用於所有表塗層的顏料、溶劑與添加劑為此項技術中所熟知。

視需要可塗覆另外的表塗層以生產一多層表塗層。

本發明之底漆塗層組合物顯示出改善的底漆對表塗層脫層抑制作用及/或黏著力。在這方面的改善通常意味適於增大(例如超過50天)的外塗覆間隔。

通常外塗覆間隔(即塗覆本發明之最頂層底漆層組合物與至少最初表塗層之間的時間間隔)至少為10天，更通常超過30天，最通常超過50天。通常，外塗覆間隔為10-500天，更通常為20-400天，最通常為30-300天，特別是60-300天。

有利地，本發明之底漆塗層不一定要用鹼性及/或砂磨技術處理。

根據本發明之組合物因其有利的防脫層與抗腐蝕性質而可用於各種工業應用。本發明組合物之典型工業應用包括(例如)用於生產多種金屬基板(例如鋼片、鑄鐵、鋁與非鐵金屬諸如黃銅、青銅及銅)上的塗層及/或中間塗層。特別地，本發明之組合物可用作用於塗布工業物體之漆和塗料，特別係在造船工業中用於船體，包括用於造船的船塊。在後一種情況下，船塊可用於船體或其他組件諸如壓載艙。

可藉由(例如)刷塗、滾塗、噴塗、浸漬等塗覆該等組合物。

在另一態樣中，本發明亦延伸至一種用於一金屬基板諸如一船體之雙層塗層系統，其包含(較佳由以下組分所組成)一根據本發明上述態樣中任一態樣之第一底漆塗層及

一 第二表塗層，其中該表塗層為以下任一者：

- a) 一環氧基表塗層，
- b) 一聚胺基甲酸酯基表塗層，
- c) 一醇酸樹脂/聚酯樹脂基表塗層，或
- d) 一丙烯酸系樹脂基表塗層。

本發明之此進一步態樣之較佳特徵係已關於先前態樣所定義者。

【實施方式】

藉由參考下列實例將更容易理解本發明，包括該等實例僅係為了說明本發明的某些態樣與實施例，其並非旨在限制本發明。

實例

漆之製備：

製備兩種不同的基底組合物。基底A與基底B具有相同的組合物(參見表1)，除了基底A包括約30% w/w經挑選的半導體光觸媒代替當量重的滑石(Westmin D50-E)。

表 1

	基底 A	基底 B
Epikote 828(環氧樹脂)	470 g	470 g
壬基苯酚	30 g	30 g
觸變劑 (Nebothix C668.90X (來自 Necarbo)	34 g	34 g
二甲苯	140 g	140 g

異丁醇	30 g	30 g
半導體光觸媒	600 g	-
Westmin D50-E	650 g	1250 g

EPIKOTE係Resolution Performance Products公司的一個商標

Westmin係Mondo Minerals BV的一個商標

Nebothix係Necarbo B.V.的一個商標

Byk係Byk Chemie公司的一個商標

將上述各組合物混合直至均勻，然後在真空下在65°C下研磨。然後將6克Byk 300(一從Byk Chemie公司購得的表面添加劑)加入此等混合物的每一者中，在每種情況下產生1960克之基底組合物總重量。

準備好後，接著將硬化劑(SigmaShield 220/420硬化劑，從SigmaKalon Marine and Protective Coatings B.V.購得)加入該基底。以基底/硬化劑86/14 wt/wt之混合比加入硬化劑。

經測試的半導體光觸媒係：

- Serena氧化鋅(Umicore)
- 二氧化鈦銳鈦礦改質
 - Hombitan LW (Sachtleben)
 - Tioxide AHR (Huntsman)
 - Hombikat UV 100 (Sachtleben)

Serena係Umicore公司的一個商標

Hombitan LW與Hombikat UV 100係Sachtleben公司的商標

Tioxide AHR係Huntsman Tioxide公司的一個商標

暴露與測試

藉由在一SA 2.5噴砂鋼板上空氣噴塗約250 μm 厚的底漆層製備面板。將對應於基底B、基底A與基底B的50:50 wt/wt混合物及基底A的三種底漆與硬化劑混合，並塗布在鋼基板上。因此，在每種情況下測試三個含量：0%半導體光觸媒、15%半導體光觸媒與30%半導體光觸媒。對各底漆塗層製備6塊面板，因此9種底漆各有6塊面板(4種底漆@ 30%；4種底漆@ 15%；及1種底漆@ 0%)，即總共54塊面板。6個暴露期中每一暴露期之後，隨後用外塗層測試9種底漆調配物中的每一種。

明確言之，在固化後，從一月開始根據ISO 2810將54個面板放置在戶外暴露場。

在暴露3個月、暴露4個月及暴露8個月後，從該暴露場移除該等經各底漆塗布的面板中的一塊。在較長的暴露期後，對9種底漆中各種的三塊餘下的面板進行測試。利用一軟海綿洗掉污垢及鬆散黏著的物質。在乾燥24小時後，每一塊面板用刷子重新塗布下列SigmaKalon產的商業產品：

- Sigmashield™ 420 LT (一高固體環氧塗料)
- Sigma Aquacover™ 400 (一水基環氧塗料)
- Sigmaguard™ 425 (一無溶劑環氧塗料)
- Sigmarine™ 48 (一醇酸樹脂塗料)
- Sigma Vikote™ 75 (一溶劑基丙烯酸系塗料)
- Sigmadur™ 1800 (一聚胺基甲酸酯面漆)

因此可在各面板上找到6個經外塗覆的區域。

固化7天後，測定乾塗層間黏著力。此測定之後立即使該等面板暴露於自來水14天，之後測定濕黏著力。

黏著力係使用ASTM D 3359利用下列分級測定：0=非常差(完全脫離)直至5=極好(沒有脫離)。因此，在對應於六個外塗層的各外塗覆區域上對各經外塗覆的面板進行乾與濕黏著力試驗。

總結果如表2所示。

表2.乾與濕黏著力分數之分類的總結果。總黏著力分數最好(最高180)，給予最高的分數。

金屬氧化物及測試含量	總的乾黏著	總的濕黏著
Tioxide AHR - 30%	166	163
Hombitan LW - 15%	156	159
Serena ZnO - 30%	160	151
Hombitan LW - 30%	162	149
Hombikat UV 100 - 30%	141	129
Tioxide AHR - 15%	150	124
Serena ZnO - 15%	129	107
Hombikat TM UV100 - 15%	122	97
無(底漆B)	63	23

應注意所有與本申請案相關且與本說明書共同開放公眾審查之與本說明書同時或在其之前提出的論文及文件，且將所有此等論文及文件的內容以引用的方式併入本文中。

本說明書(包括任何附屬的請求項與摘要)中所揭示的所有特點，及/或所揭示的任何方法或製程中的所有步驟可

以任意組合進行組合，僅除了上述特點及/或步驟中之至少一些係互相排斥的組合外。

除非另外明文規定，否則在本說明書(包括任何附屬的請求項與摘要)中所揭示的各特點可經提供相同、同等或類似目的之可選擇的特點所替代。因此，除非另外明文規定，否則所揭示的各特點僅為一般系列的同等或類似特點之一實例。

本發明不受限於前述實施例的細節。本發明可延伸至本說明書(包括任何附屬的請求項與摘要)中揭示的任何一新穎特點或任何新穎特點之組合，或延伸至所揭示的任何方法或製程之任何一新穎步驟或任何新穎步驟之組合。

五、中文發明摘要：

本發明描述一種用於一金屬基板之底漆塗層組合物。該底漆具有一適合的黏結劑，其特徵在於存在至少一完全分散於底漆塗層組合物中的半導體光觸媒。亦述及一種塗布一金屬基板之方法。本發明又延伸涉及一半導體光觸媒在一底漆塗層組合物中作為一表塗層對底漆之助粘劑或作為一底漆對表塗層之脫層抑制劑之用途。

六、英文發明摘要：

A primer coating composition for a metal substrate is described. The primer has a suitable binder and is characterised in that there is at least one semiconductor photocatalyst dispersed throughout the primer coating composition. A process of coating a metal substrate is also described. The invention extends to the use of a semiconductor photocatalyst as a top-coat to primer adhesion promoter or as a primer to top-coat delamination inhibitor in a primer coating composition.

十、申請專利範圍：

1. 一種含有適當有機黏結劑之用於金屬(較佳係鋼)基板之底漆塗層組合物，其特徵在於存在至少一種完全分散於底漆塗層組合物中的半導體光觸媒。
2. 一種塗布金屬(較佳係鋼)表面之方法，包括下列步驟：
 - a) 將根據本發明第一態樣之底漆塗布於該金屬基板；
 - b) 使該底漆暴露於紫外輻射(較佳係日光)，以至少部分地達成有機黏結劑之光催化降解；
 - c) 視需要清洗該經暴露底漆塗層之表面；及
 - d) 將一表塗層直接塗布於該經光催化降解及視需要經清洗的底漆塗層表面。
3. 一種半導體光觸媒在底漆塗層組合物中作為表塗層對底漆之助黏劑或作為底漆對表塗層之脫層抑制劑之用途。
4. 如前述請求項中任一項之底漆塗層組合物、方法或用途，其中該半導體光觸媒係呈粒子形式。
5. 如前述請求項中任一項之底漆塗層組合物、方法或用途，其中該金屬氧化物可選自任何半導體光觸媒，例如，銳鈦礦 TiO_2 、板鈦礦 TiO_2 、鈦酸鋇、氧化錫、氧化鋅(II)及氧化鐵或任何兩種或兩種以上半導體光觸媒之混合物。
6. 如前述請求項中任一項之底漆塗層組合物、方法或用途，其中該半導體光觸媒係銳鈦礦 TiO_2 。
7. 如前述請求項中任一項之底漆塗層組合物、方法或用途，其中該有機黏結劑係選自醇酸樹脂、聚酯、胺基甲

酸酯、丙烯酸系樹脂或環氧樹脂黏結劑，較佳為環氧黏結劑。

8. 如前述請求項中任一項之底漆塗層組合物、方法或用途，其中該組合物中的半導體光觸媒係在總乾組合物之1-40% w/w範圍內。
9. 一種經塗布基板，包括一金屬基板、一位於該基板上之如請求項1的初始底漆塗層以及至少一表塗層。
10. 一種經塗布基板，包括一基板與位在該基板之至少一表面上的一系列塗層，該等塗層包括一或多個內塗層與一外塗層，該等內塗層之至少一者係如請求項1所構成。
11. 如前述請求項中任一項之底漆塗層組合物、方法或用途，其中在本發明之底漆塗層中的添加劑視應用而包括：助劑或添加劑諸如溶劑、著色劑、礦物油、填料、彈性體、抗氧化劑、穩定劑、消泡劑、增量劑、增塑劑、觸媒、顏料、顏料膏、強化劑、流動控制劑、增稠劑、阻燃劑、額外的硬化劑與額外的可固化化合物。
12. 如請求項2之方法，其中該底漆層係直接塗覆於未塗底漆的金屬基板上，以致藉此僅將兩塗層(底漆塗層與表塗層)塗覆於該金屬基板上。
13. 一種用於諸如船體之金屬基板之雙層塗層系統，其包含(較佳由以下組分所組成)一如請求項1或3-12中任一項之第一底漆塗層及一第二表塗層，其中該表塗層為以下之任一者：

a) 基於環氧樹脂之表塗層，

- b) 基於聚胺基甲酸酯之表塗層，
 - c) 基於醇酸樹脂/聚酯樹脂之表塗層，或
 - d) 基於丙烯酸系樹脂之表塗層。
14. 如請求項2-13中任一項之方法，其中在底漆乾燥步驟之後，在塗覆一表塗層之前，經過一歷時10-500天的暴露，通常為室外暴露。
15. 一種如請求項1或請求項3-12之底漆組合物作為具有改善的底漆對表塗層脫層抑制作用之底漆之用途。
16. 一種半導體光觸媒在底漆組合物中作為表塗層對底漆之脫層抑制劑之用途。
17. 一種如請求項1或請求項3-12之底漆組合物作為底漆之用途。
18. 一種如請求項1或請求項3-12之底漆組合物作為具有改善的底漆對表塗層黏著力之底漆之用途。
19. 如前述請求項中任一項之底漆塗層組合物、塗層系統、基板、用途或方法，其特徵在於該半導體光觸媒係一光催化金屬氧化物。

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)