

# 發明專利說明書

(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：91132187 ※IPC分類：C09D1/02(2006.01)  
※ 申請日期：91-10-30

## 壹、發明名稱

(中文) 金屬片之磷酸衍生物處理技術  
(英文) PHOSPHONIC ACID DERIVATIVE TREATMENT OF METALLIC FLAKES

## 貳、發明人(共3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) H. 泰勒·蘭波  
(英文) H. Taylor LAMBORN

住居所地址：(中文) 美國賓州希林頓·佛理曼維里路876號  
(英文) 876 Freemansville Road, Schillington, PA 19607-9404, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

## 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·希爾柏奈製造股份有限公司  
(英文) SILBERLINE MANUFACTURING CO., INC.

住居所或營業所地址：(中文) 美國賓州塔瑪庫·前進街36號郵政信箱152  
(英文) 36 Progress Avenue, P.O. Box 152,  
Tamaqua, PA 18252-0152, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

代表人：(中文) 盧梭 L. 費谷森  
(英文) Russell L. Ferguson

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 羅伯特 E. 蘇爾溫

(英文) Robert E. SOUERWINE

住居所地址：(中文) 美國賓州斯雷汀頓·山頂巷 7339 號公寓 15B

(英文) 7339 Hillcrest Lane, Apt. 15B, Slatington, PA 18080, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

發明人 3

姓名：(中文) 克瑞格 B. 基摩

(英文) Craig B. KEEMER

住居所地址：(中文) 美國賓州理丁·南杜費胡肯路 412 號

(英文) 412 S. Tulphocken Road, Reading, PA 19601, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

## 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. \_\_\_\_\_
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. 美 國； 2001, 10, 31； 10/004,486
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。

## 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】

#### 發明領域

本發明係關於金屬顏料粒子之處理。金屬顏料粒子可  
5 使用在廣泛多種的塗料組成物(包括汽車、一般維護、工業及屋頂塗料系統)和墨水系統中。

### 【先前技術】

#### 發明背景

已發展出一些用來抑制金屬片顏料與水的反應性之處  
10 理方法，因此使得該顏料可使用在水性塗料及墨水系統中。金屬顏料粒子容易與水反應而產生氫氣。此反應由於其會產生易燃的氫氣進而危害到安全性。金屬顏料粒子與水反應會因該粒子轉換成氧化形式而額外地降低該金屬顏料粒子的美觀(光學)性質、減低其明亮度和閃亮效應。

15 由於金屬顏料粒子或薄片具極高的表面積對質量之比率，其比整塊金屬更具反應性。就其本身而論，通常使用少量酸性有機磷試劑取代磷或磷酸來處理粒子，以抑制其與水的反應性。這些試劑典型地包括：亞磷酸鹽類(亞磷酸的有機酯類)；磷酸鹽類(磷酸的有機酯類)；膦酸類(其  
20 中有機部分藉由C-P鍵結直接鍵結至磷)；或這些材料的中和形式。該處理可藉由將有機磷試劑先前加入至塗料或墨水系統或在加入金屬片顏料後立即地加入(於本文指為“就地處理”)而進行，或可藉由分別地將有機磷試劑與金屬顏料結合，且將該經處理的薄片糊狀物提供至塗料或墨水製

## 玖、發明說明

造商(指為“預鈍化處理”)。

- 雖然亞磷酸鹽類、磷酸鹽類、麟酸類及其各別的中和形式已顯示出可抑制金屬片顏料與水的反應性，其在使用上仍然有一些缺點。例如，經許多試劑處理過的金屬顏料
- 5 粒子，當其與水性媒質接觸時仍然會產生相當高程度的氫氣，因而限制其用途。此對以磷酸鹽類及亞磷酸鹽類處理的金屬顏料粒子特別真實。當大量使用這些試劑來處理在塗料中的金屬顏料粒子時，它們會額外地負向影響塗料的其它性質，諸如塗料黏附至表面的能力。
- 10 許多麟酸類及某些亞磷酸鹽類和磷酸鹽類，當將其使用於預鈍化處理時，由於彼此極其鄰近的鋁薄片經常如此具反應性而使得該薄片會損壞。此會導致明亮度減低、掩蔽能力減低且會形成突出塗料薄膜的三維“種子”粒子。在塗料工業上，通常會使用氨或低分子量胺類來中和這些侵
- 15 蝕性材料，此在某些情況中可防止此損壞，但是在其它情況下則並無影響。甚至當此中和有效時，通常亦會造成抑制反應更緩慢地進行，所以需要數週或甚至數月的時效處理時間，以發揮出該處理的最大利益。此時效處理時間在金屬顏料糊狀物的製造製程上並不想要，因為需要將該金
- 20 屬顏料糊狀物貯存在倉庫中且定期試驗以保證其已準備好可裝運至最後使用者。

### 【發明內容】

#### 發明概要

根據本發明，可用於塗料及墨水組成物之金屬顏料粒

## 玖、發明說明

子，以由有機磷酸與包含至少一個C6或較高的有機基團之  
胺反應所產生的試劑(於此亦指為鹽)處理。此試劑或鹽可  
對金屬片提供高度想要能抗在水性樹脂系統中的水攻擊之  
保護，且可提供超過其它先前所使用的有機磷試劑之優點

- 5     。其可比有機酸磷酸酯類更有效地減低氫氣的產生、不需  
要如以磷酸鹽類或亞磷酸鹽類中和時所需的時效處理時間  
，且當在預鈍化處理中使用磷酸時，通常可看見較不會造  
成薄片損壞。

- 金屬顏料粒子可藉由將含有金屬顏料粒子的組成物與  
10    一由有機磷酸與包含至少一個C6或較高的有機基團之胺反  
應而產生的鹽接觸而處理。根據本發明之具體實施例的塗  
料組成物包括該經處理的金屬粒子及一合適於水性塗料組  
成物的載劑。類似地，糊狀物包含該經處理的金屬粒子及  
諸如(但是非為限制)礦油精的液體。在製造該塗料組成物  
15    中，可在將金屬粒子加入至載劑之前或之後加入該鹽。

- 在本發明的另一個具體實施例中，金屬顏料粒子分散  
液包括一以由有機磷酸與包含至少一個C6或較高的有機基  
團之胺反應所產生的鹽處理之金屬顏料粒子。為了形成該  
分散液，可將該經處理的金屬顏料粒子與合適的分散載劑  
20    混合，並能於分散載劑中保持分散狀態而沒有分離。該分  
散載劑在室溫下為液體且應能與用來形成塗料組成物的媒  
劑相容。

### 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

## 玖、發明說明

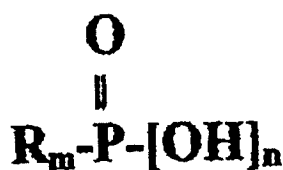
94年12月14日修(正)正替換頁

遍及整體說明應注意的是，名稱“包括”、“具有”及“含有”皆與“包含”同義。名稱“大致”及“約”則指為可與所提供的值有 $\pm 5\%$ 之偏差。

根據本發明，金屬顏料粒子可以一由有機磷酸與包含  
5 至少一個C6或較高的有機基團之胺反應所產生的試劑(於此亦指為鹽)處理，以增加金屬粒子抵抗從水性媒質(例如水性塗料組成物的媒劑或載劑)來的攻擊之能力。此媒劑或載劑包括(但是非為限制)下列：丙烯酸乳液、水還原性  
10 烷基樹脂系統、水還原性之交聯的烷基/馬來胺系統、水溶性環氧基系統、聚酯乳液及水還原性聚酯/馬來胺塗料。因此，如與利用其它有機磷化合物處理的金屬顏料粒子比較，該金屬粒子可合適地使用在水性塗料及墨水系統中。經該鹽處理過的金屬顏料粒子當與水性媒質接觸時會明顯地減低氫氣產生程度、不需要時效處理時間且不會造成  
15 損壞。

在本發明中，可使用鋁、鋅或青銅粒子。較佳地，該粒子為鋁粒子。該顏料粒子通常以薄片形式提供，然而在某些情況中可使用球形或其它形式。該金屬顏料粒子的粒徑中值通常大致為1-500微米，較佳為5-100微米。根據本  
20 發明之金屬顏料粒子處理方法可額外地應用至其它型式的粒子，包括(但是非為限制)鐵。額外地，該顏料粒子可依特別的應用而為漂浮等級(leafing grades)或非漂浮等級的形式。

有機磷酸為一種具有下式之化合物：



其中：m=1或2

n=1或2

及 m+n=3

- 5 在大部分的情況中，m等於1且n等於2；也就是說，每分子的磷酸具有二個酸基。R可為任何有機部分(烷基、烯基、炔基(線性、分枝或環狀；此可應用至所有方面)、芳基或烷基芳基)；且可包含一個或多個官能基團，包括(但是非為限制)羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基、鹵基及其類似物。R較佳地包含至少6個碳原子，如此可增加該處理的疏水性且可提供增加對水-金屬反應的抑制性。

與磷酸反應的胺為一種具有下式之化合物：



- 15 R<sub>1</sub>可為任何包含至少6個碳原子的有機部分(烷基、烯基、炔基(線性、分枝或環狀；此可應用至所有方面)、芳基或烷基芳基)；且可包含一個或多個官能基團，包括(但是非為限制)羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、磺基、磷酸酯基、鹵基及其類似物。R<sub>1</sub>較佳地
- 20 包含至少8個碳原子。X及Y每個可各自獨立地為氫或任何包含1至20個碳原子的有機部分(烷基、烯基、炔基(線性、

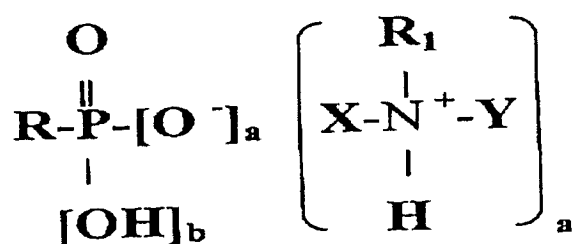


## 玖、發明說明

分枝或環狀)、芳基或烷基芳基);且可包含一個或多個官能基團,包括(但是非為限制)羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、磺基、磷酸酯基、鹵基及其類似物。該胺可為一級、二級或三級胺。

- 5 在膦酸與胺間之反應可不摻水進行、在水或有機溶劑(胺及膦酸二者皆可溶)的溶液中或其任何組合中進行。至於簡單的酸-鹼中和,則對反應溫度或壓力並無特定的需求,且不需要催化劑。在反應中所使用的胺量範圍為每莫耳之膦酸從0.25至2.0莫耳。較佳地,胺量的範圍為每莫耳
- 10 之膦酸從1.0至2.0莫耳。使用較少的胺則無法達成足夠防止薄片損壞用之中和酸基團,而使用更多的胺亦無法產生任何額外的利益。攪拌該試劑一段足以完成反應的時間。通常來說,該試劑攪拌從5分鐘至8小時的任何時間。

- 可在糊狀物還原製程中使用上述中和反應的反應產物
- 15 (亦指為鹽)於金屬片粒子的預鈍化處理。該反應產物的一般式如下:



- 其中a的範圍從0.25至2.0, b的範圍從0.0至1.75及a+b=2.0。較佳地, a的範圍從1.0至2.0, 及b的範圍從0.0至1.0。R
- 20 及R<sub>1</sub>可選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群, 且包含至少6個碳原子。R<sub>1</sub>較佳包含至少8個碳原

子。X及Y每個可各自獨立地為氫或具有1至20個碳原子而選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群的部分。R、R<sub>1</sub>、X及Y每個可選擇性地包含一個或多個下列官能基團，包括(但是非為限制)羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基、鹵基及其類似物。

可使用反應產物或鹽來處理一包含金屬顏料粒子的糊狀物。此糊狀物可為在礦油精或其它溶劑中例如含約55-95重量%(較佳為60-85%)的金屬粒子。將該糊狀物充入混合器，且將鹽加入那裏。可將該鹽以不摻水的形式或在水或有機溶劑的溶液中加入糊狀物。亦可使用混合溶劑系統。

可使用任何能溶解反應產物且可與想要的塗料組成物相容之溶劑或溶劑系統。例如，該溶劑或溶劑系統可包括(但是非為限制)一種或多種下列型式的化合物：脂肪族類、芳香族類、硝基烷類、醇類、酯類、醛類、酮類、醚類、乙二醇醚類、醋酸乙二醇醚酯類、碳酸酯類及吡咯烷酮類。該溶劑較佳地可與水溶混且可增加金屬片糊狀物與水性塗佈物載劑或媒劑的相容性。

加入足夠量的鹽或鹽溶液以提供0.5-30%(較佳為1-15%)的鹽(相對於金屬粒子之重量)。加入至糊狀物的液體總量通常可產生最後約混合物重量的50-80%之非揮發性成分。在大致0-100°C的溫度範圍內機械攪拌該混合物一段合適的時間，典型的範圍從5分鐘至8小時。該混合條件應

## 玖、發明說明

該足以保證反應產物與金屬粒子可均勻分佈，且應該不會造成諸如薄片交疊或斷裂的副作用(此會降低金屬顏料粒子的性質，特別是光學特徵)。

再者，金屬顏料粒子糊狀物可與溶劑混合以形成含有  
5 約1-40重量%(較佳為10-30重量%)的金屬顏料粒子之料漿。  
可加入一定量的鹽或鹽溶液，使其足以提供0.5-30%(較佳為1-15%)的鹽(相對於金屬粒子之重量)。攪拌該混合物以保證該金屬顏料粒子能均勻地分佈而不會相反地影響該金屬粒子。在此具體實施例中，可在大致0-100℃的溫度  
10 範圍內進行時間範圍為5分鐘至24小時的攪動。通常來說，攪動的時間範圍從30分鐘至2小時。可利用合適的設備(諸如(但是非為限制)過濾)將液體從混合物中移除，以獲得想要的糊狀物。典型地，該糊狀物可具有混合物的約50-80重量%之非揮發性成分。

15 可使用研磨製程來形成金屬顏料粒子。典型地，可使用球磨機。當反應產物合適使用於熟知的研磨潤滑油系統時，可在球磨機中將金屬顏料粒子與反應產物處理而形成粒子。該鹽可在研磨之前溶解於該研磨潤滑油中。再者，該鹽可在研磨製程期間加入至該潤滑油。在研磨期間處理  
20 金屬顏料粒子的結果為，當製造粒子時可安定金屬粒子的表面。

金屬粒子亦可在水性塗料組成物製造期間就地處理。在此方法中，可在將任何含水組分與金屬顏料粒子接觸之前或之後將該鹽或鹽溶液加入至塗料組成物。可加入一定

## 玖、發明說明

量的該鹽或鹽溶液，使其足以提供大致0.5-30%(較佳為1-15%)的鹽(相對於金屬粒子之重量)。若在金屬顏料粒子與含水組分接觸後再加入鹽或鹽溶液，則加入反應產物的延遲時間應該不長。通常來說，在顏料粒子與含水組分接觸和加入反應產物間所經過的時間應該不高於30分鐘，而長的延遲將會讓水攻擊金屬粒子。可使用不同的混合技術來形成塗料組成物。在一個非為限制的實例中，包含該經處理的金屬粒子之塗料組成物可塗佈至汽車外部。

同樣地，可藉由將分散載劑與包含經反應產物處理的金屬顏料粒子之組成物混合而形成一分散液。該分散載劑在室溫下為液體且應該可與媒劑或載劑相容，以便晚後可形成塗料組成物。該分散載劑可選自於塑化劑類、溶劑類、樹脂類及油類。該金屬顏料粒子應該能在分散液中保持分散狀態而沒有分離。

在上述描述的任何一種方法中，可如所需般使用額外的材料，諸如(但是非為限制)表面活性劑類、分散劑類、抗發泡劑類及流變學控制劑類。此外，根據本發明之處理可與其它熟知的處理方法結合，以增加金屬顏料粒子對水性媒質攻擊的抵抗性，而該水性媒質包括(但是非為限制)下列；有機磷酸鹽類、亞磷酸鹽類、無機磷酸鹽類、磷矽酸鹽類、鉬酸鹽類、鉻酸鹽類、釩酸鹽類、雜聚陰離子類及其它熟知可抑制金屬顏料粒子與水的反應性之化合物。

該經處理的金屬顏料粒子及包含其之糊狀物可直接使用在多種熟知的塗料及墨水系統中作為現在可獲得的產物

## 玖、發明說明

之取代物。該實例包括維護、一般工業、屋頂塗料及汽車塗料系統。這些包括(但是非為限制)下列：丙烯酸乳液、水還原性醇酸樹脂樹脂系統、水還原性交聯的烷基/馬來胺系統、水溶性環氧基系統、聚酯乳液及水還原性聚酯/馬來胺塗料。

本發明將進一步透過下列實例而描述，其本質僅為闡明且非為限制。

### 實例

#### 實例 1

10 將平均粒子尺寸15.9微米且最多有0.01重量%保留在325網篩上的土佛列克(Tufflake)®3645(可從希爾柏藍製造有限公司(Silberline Manufacturing Co. Inc.)購得的鋁顏料糊狀物)充入混合器。加入量為鋁金屬重量的2.71%之辛基(C8)膦酸。將該些材料混合1小時。

#### 15 比較例 1

將實例1的土佛列克®3645糊狀物充入混合器。加入量為鋁金屬重量的3.39%之異辛基酸磷酸鹽(C8磷酸酯)，及將該些材料混合1小時。

#### 實例 2

20 將平均粒子尺寸13.3微米且最多有0.10重量%保留在325網篩上的土佛列克®4700(可從希爾柏藍製造有限公司購得的鋁顏料糊狀物)充入混合器。加入量為鋁金屬重量的0.59%之十八烷基(C18)膦酸，且將該些材料混合1小時。

## 玖、發明說明

### 實例3

將實例2之土佛列克®4700糊狀物充入混合器。加入量為鋁金屬重量的0.62%之辛基(C8)膦酸，且將該些材料混合1小時。

### 5 比較例2

將實例2的土佛列克®4700糊狀物充入混合器。加入量為鋁金屬重量的1.00%之異辛基酸磷酸鹽，且將該些材料混合1小時。

### 實例4

10 將平均粒子尺寸12.0微米且最多有0.01重量%保留在325網篩上的斯巴寇銀(Sparkle Silver)®6246AR(可從希爾柏藍製造有限公司購得的鋁顏料糊狀物)充入混合器。加入量為鋁金屬重量的3.83%之十八烷基(C18)膦酸(等於每100克鋁有2.23毫莫耳之POH酸基團)，且將該些材料混合1  
15 小時。

### 實例5

將實例3之斯巴寇銀®6246AR糊狀物充入混合器。加入量為鋁金屬重量的2.55%之月桂基(C12)膦酸(等於每100克鋁有2.65毫莫耳之POH酸基團)，且將該些材料混合1  
20 小時。

### 比較例3

將實例3之斯巴寇銀®6246AR糊狀物充入混合器。加入量為鋁金屬重量的0.64%之丙基(C3)膦酸(等於每100克鋁有2.70毫莫耳之POH酸基團)，且將該些材料混合1小時。

## 玖、發明說明

將每個從上述實例來的鋁顏料糊狀物摻入一水溶性聚胺基甲酸酯塗佈配方中，使得鋁粒子重量等於樹脂重量的14.4%。將每種塗料稱重200克放入燒瓶中。將燒瓶放置在溫度維持於50°C的油浴中，且將釋放的氣體收集在逆向填充水的玻璃量管中1星期。

將某部分的糊狀物額外地分散在礦油精中，且清洗過325網篩。稱重保留在篩上的材料，且以使用的糊狀物之重量百分比計算該保留的量。資料總整理在表1中。

表 1

|      | 進料        | 抑制劑    | 量*           | 有機基團 | 釋放的H <sub>2</sub> 毫升 | 保留在325篩網上的% |
|------|-----------|--------|--------------|------|----------------------|-------------|
| 實例1  | TF-3645   | 辛基膦酸   | 2.71         | C8   | 9.00                 | 1.10        |
| 比較例1 | TF-3645   | 異辛基膦酸鹽 | 3.39         | C8   | 18.60                | <0.01       |
| 實例2  | TF-4700   | 十八烷基膦酸 | 0.59         | C18  | 23.75                | 0.19        |
| 實例3  | TF-4700   | 辛基膦酸   | 0.62         | C8   | 7.00                 | 0.13        |
| 比較例2 | TF-4700   | 異辛基膦酸鹽 | 1.00         | C8   | 37.95                | 0.01        |
| 實例4  | SS-6246AR | 十八烷基膦酸 | 3.83(2.23**) | C18  | 24.40                | ---         |
| 實例5  | SS-6246AR | 月桂基膦酸  | 2.55(2.65**) | C12  | 9.55                 | ---         |
| 比較例3 | SS-6246AR | 丙基膦酸   | 0.64(2.70**) | C3   | 146.00               | ---         |

10 \*重量百分比，以鋁重量為準

\*\*每100克鋁之POH酸基團的毫莫耳

在表1中提供的實驗資料說明膦酸類在減低當鋁薄片與水性媒質接觸時所釋放的氫氣量上比磷酸鹽類更有效。此甚至當使用較低量的膦酸類(甚至雖然它們會造成鋁薄片聚集)時仍然真實。實驗資料可額外地說明含有長鏈有機基團的膦酸類在抑制金屬顏料與水的反應性上比含有短鏈有機基團的膦酸類更有效。

## 玖、發明說明

## 實例 6

以蒙拿肉藍 (Monazoline)O(由蒙拿工業 (Mona Industries)製造，其為最長的有機基團為C18之烷基咪唑𨵿環狀三級胺)，在1.4莫耳的蒙拿肉藍O對1.0莫耳的辛基膦酸之比率下中和辛基膦酸。將實例1之土佛列克®3645糊狀物充入混合器。加入一定量由辛基膦酸與蒙拿肉藍反應所形成的產物，使得辛基膦酸的量等於鋁金屬重量的2.86%。然後將該些材料混合1小時。

## 實例 7

以普萊明 (Primene)81-R(由Rohm & Haas製造，在C12-C14範圍中之三級烷基一級胺類的混合物)，以1.0莫耳的普萊明81-R對1.0莫耳的辛基膦酸之比率中和辛基膦酸。將平均粒子尺寸12.7微米且最多有0.01重量%保留在325網篩上的土佛列克®4615(可從希爾柏藍製造有限公司購得的鋁顏料糊狀物)充入混合器。加入一定量由辛基膦酸與普萊明81-R反應所產生的產物，使得辛基膦酸的量等於鋁金屬重量的1.27%。將該些材料混合1小時。

## 實例 8

以普萊明81-R，在1.5莫耳的普萊明81-R對1.0莫耳的辛基膦酸之比率下中和辛基膦酸。將實例7之土佛列克®4615糊狀物充入混合器。加入一定量由辛基膦酸與普萊明81-R反應所產生的產物，使得辛基膦酸的量等於鋁金屬重量的1.56%，並將該些材料混合1小時。

## 實例 9



## 玖、發明說明

以普萊明 81-R，在 2.0 莫耳的普萊明 81-R 對 1.0 莫耳的辛基膦酸之比率下中和辛基膦酸。將實例 7 的土佛列克<sup>®</sup>4615 糊狀物充入混合器。加入一定量由辛基膦酸與普萊明 81-R 反應所產生的產物，使得辛基膦酸的量等於鋁金屬重量的 1.44%，且將該些材料混合 1 小時。

### 實例 10

以普萊明 JM-T (由 Rohm & Haas 製造，在 C16-C22 範圍中之三級烷基一級胺類的混合物)，在 1.0 莫耳的普萊明 JM-T 對 1.0 莫耳的辛基膦酸之比率下中和辛基膦酸。將實例 7 的土佛列克<sup>®</sup>4615 糊狀物充入混合器。加入一定量由辛基膦酸與普萊明 JM-T 反應所產生的產物，使得辛基膦酸的量等於鋁金屬重量的 1.57%，且將該些材料混合 1 小時。

### 實例 11

以普萊明 JM-T，在 2.0 莫耳的普萊明 JM-T 對 1.0 莫耳的辛基膦酸之比率下中和辛基膦酸。將實例 7 之土佛列克<sup>®</sup>4615 糊狀物充入混合器。加入一定量由辛基膦酸與普萊明 JM-T 反應所產生的產物，使得辛基膦酸的量等於鋁金屬重量的 1.57%，且將該些材料混合 1 小時。

### 比較例 4

以二乙基胺 (其最長的有機基團為 C2 之二級胺)，在 2.0 莫耳的二乙基胺與 1.0 莫耳的辛基膦酸之比率下中和辛基膦酸。將實例 7 之土佛列克<sup>®</sup>4615 糊狀物充入混合器。加入一定量由辛基膦酸與二乙基胺反應所產生的產物，使得辛基膦酸的量等於鋁金屬重量的 1.20%，並將該些材料混合 1 小時。

## 玖、發明說明

## 比較例5

以二甲基乙醇胺(其最長的有機基團為C2之三級胺)，  
在2.0莫耳的二甲基乙醇胺對1.0莫耳的辛基膦酸之比率下  
中和辛基膦酸。將實例7的土佛列克®4615糊狀物充入混合  
5 器。加入一定量由辛基膦酸與二甲基乙醇胺反應所產生的  
產物，使得辛基膦酸的量等於鋁金屬重量的1.40%，及將  
該些材料混合1小時。

## 比較例6

以三丁基胺(其最長的有機基團為C4之三級胺)，在2.0  
10 莫耳的三丁基胺對1.0莫耳的辛基膦酸之比率下中和辛基  
膦酸。將實例7的土佛列克®4615糊狀物充入混合器。加入  
一定量由辛基膦酸與三丁基胺反應所產生的產物，使得辛  
基膦酸的量等於鋁金屬重量的1.56%，且將該些材料混合1  
小時。

## 15 比較例7

將實例7的土佛列克®4615糊狀物充入混合器。加入量  
為鋁金屬重量的1.70%之異辛基磷酸鹽，且將該些材料  
混合1小時。

將5克從每個上述實例來的鋁顏料糊狀物分散在礦油  
20 精中，且清洗過325網篩。稱重保留在篩上的材料，且以  
使用的糊狀物之重量百分比計算所保留的量。在1年後以  
相同方法再測試某些鋁顏料糊狀物。將某些糊狀物部分額  
外地摻入該有專利的水溶性聚胺基甲酸酯塗佈配方中，並  
如上所述般測試所放出的氣體。資料總整理在表2中。

## 玖、發明說明

表2 經中和的辛基膦酸產物之比較

|       | 進料      | 胺       | 最長的胺<br>有機基團 | 胺：酸比率     | 保留在325<br>篩網上的% |       | 釋放的<br>H <sub>2</sub> 毫升 |
|-------|---------|---------|--------------|-----------|-----------------|-------|--------------------------|
|       |         |         |              |           | 起始              | 1年    |                          |
| 實例1   | TF-3645 | 無       | 無            | N/A       | 1.10            | ---   | 9.00                     |
| 實例6   | TF-3645 | 蒙拿肉藍O   | C18          | 1.4 : 10  | <0.01           | ---   | 10.20                    |
| 實例7   | TF-4615 | 普萊明81-R | C12-14       | 1.0 : 1.0 | <0.01           | <0.01 | ---                      |
| 實例8   | TF-4615 | 普萊明81-R | C12-14       | 1.5 : 1.0 | <0.01           | <0.01 | 18.90                    |
| 實例9   | TF-4615 | 普萊明81-R | C12-14       | 2.0 : 1.0 | <0.01           | <0.01 | 14.95                    |
| 實例10  | TF-4615 | 普萊明JM-T | C16-22       | 1.0 : 1.0 | <0.01           | 0.01  | 16.05                    |
| 實例11  | TF-4615 | 普萊明JM-T | C16-22       | 2.0 : 1.0 | <0.01           | <0.01 | 14.05                    |
| 比較例4  | TF-4615 | 二乙基胺    | C2           | 2.0 : 1.0 | 1.95            | ---   | ---                      |
| 比較例5  | TF-4615 | 二甲基乙醇胺  | C2           | 2.0 : 1.0 | 2.30            | ---   | ---                      |
| 比較例6  | TF-4615 | 三丁基胺    | C4           | 2.0 : 1.0 | 2.94            | ---   | ---                      |
| 比較例7* | TF-4615 | 無       | 無            | N/A       | <0.01           | 0.13  | 34.00                    |

\*此實例為異辛基磷酸鹽，而非辛基膦酸

如由表2所提供的實驗資料所說明，以含有長鏈有機  
5 組分的胺中和之膦酸比以含有短鏈有機組分的胺中和之膦  
酸較少可能發生鋁薄片聚集。額外地，當與有機磷酸鹽比  
較時，該膦酸之中和不會損害減低當金屬顏料粒子與水性  
媒質接觸時釋放的氣體量之效率。

上述專利說明書、實例及資料提供本發明之組成物的  
10 製造及使用之完整描述。因為可沒有離開本發明之精神及  
範圍而製得本發明之許多具體實施例，本發明歸屬在下列  
附加的申請專利範圍中。

## 【圖式簡單說明】

無

## 15 【圖式之主要元件代表符號表】

無

## 肆、中文發明摘要

一種金屬顏料粒子，其以由有機膦酸與含有至少一個包含至少6個碳原子之有機基團的胺反應所產生的產物處理，來抑制其與水的反應性。該經處理的金屬粒子可使用在塗料及墨水組成物中。該經處理的金屬粒子可額外地使用來配製成可提供至塗料製造商的糊狀物及分散液。

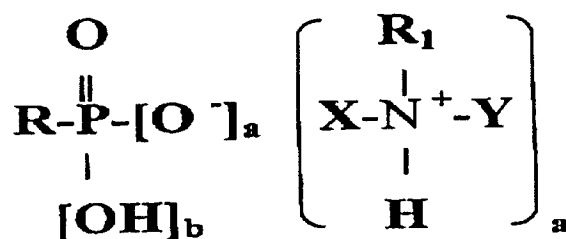
## 伍、英文發明摘要

Metal pigment particles are treated with a product resulting from the reaction between an organic phosphonic acid with an amine having at least one organic group containing at least six carbon atoms to inhibit their reactivity to water. The treated metal particles can be used in coating and ink compositions. Additionally, the treated metal particles can be used to formulate pastes and dispersions that are provided to a coatings manufacturer.

第 91132187 號專利申請案申請專利範圍修正本 95 年 6 月 28 日

1. 一種用以抑制金屬顏料粒子與水反應的處理方法，其包括：

將包含金屬顏料粒子的組成物與具有下式的鹽接觸



5

其中 a 的範圍從 0.25 至 2.0，

b 的範圍從 0.0 至 1.75，且  $a+b=2.0$ ，

R 選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群，並包含至少 6 個碳原子；

- 10  $\text{R}_1$  包含至少 6 個碳原子，且選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群；及

X 及 Y 每個可各自獨立地為氫或為一具有 1 至 20 個碳原子而選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群的基團。

- 15 2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

- 20 3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 X 及 Y 之至少一者為具有 1 至 20 個碳原子的基團且進一步包含有至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝

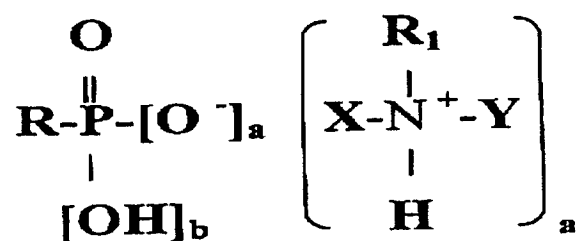
## 拾、申請專利範圍

基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中 $R_1$ 包含至少8個碳原子。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中 $R_1$ 進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中a的範圍從1.0至2.0。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中b的範圍從0.0至1.0。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹽以不摻水形式加入。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹽以溶液形式加入，而該溶液包含該鹽及一可與水溶混的溶劑。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬顏料粒子為鋁、鋅或青銅粒子。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該金屬顏料粒子為鋁。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬顏料粒子之粒子尺寸範圍從1至500微米。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬顏料粒子之粒子尺寸範圍從5至100微米。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬顏料粒子為薄片形式。

## 拾、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬顏料粒子係於一包含55至95重量%金屬顏料粒子之糊狀物中。
16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該糊狀物包含60至85重量%的金屬顏料粒子。
- 5 17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬顏料粒子係於一包含1至40重量%金屬顏料粒子之料漿中。
18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該料漿包含10至30重量%的金屬顏料粒子。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹽的加入量範圍
- 10 從0.5至30%，相對於金屬顏料粒子的重量。
20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹽的加入量範圍從1至15%，相對於金屬顏料粒子的重量。
21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹽與該金屬顏料粒子在從0至100℃的溫度範圍下攪拌。
- 15 22. 一種塗料組成物之製造方法，其包括將金屬顏料粒子及具有下式之鹽加入至一水性塗料組成物載劑



其中a的範圍從0.25至2.0，

b的範圍從0.0至1.75，及a+b=2.0，

- 20 R選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群，且包含至少6個碳原子；

## 拾、申請專利範圍

$R_1$  包含至少 6 個碳原子，並選自於由烷基、烯基、炔基、芳基或烷基芳基所組成之群；及

X 及 Y 每個可各自獨立地為氫或為一具有 1 至 20 個碳原子而選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群的基團。

5

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中 R 進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

10

24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中 X 及 Y 之至少一者為具有 1 至 20 個碳的基團且進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

15

25. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中 a 的範圍從 1.0 至 2.0。

26. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中 b 的範圍從 0.0 至 1.0。

27. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中  $R_1$  包含至少 8 個碳原子。

20

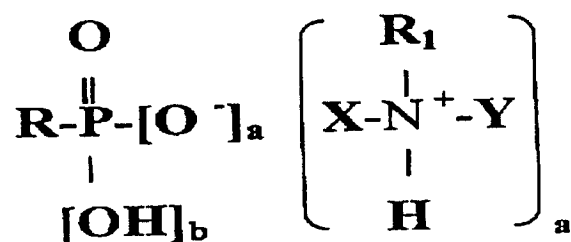
28. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中  $R_1$  包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。



## 拾、申請專利範圍

29. 如申請專利範圍第22項之方法，其中首先加入該鹽。
30. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該鹽在金屬顏料  
5 粒子加入後加入。
31. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該鹽在該金屬顏  
料粒子與包含在任何塗料組成物的組分中之水接觸後  
的30分鐘內加入。
32. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該金屬顏料粒子  
為鋁、鋅或青銅粒子。
33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該金屬顏料粒子為  
10 鋁。
34. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該金屬顏料粒子  
之粒子尺寸範圍從1至500微米。
35. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該金屬顏料粒子  
之粒子尺寸範圍從5至100微米。
- 15 36. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該金屬顏料粒子  
為球形或為薄片形式。
37. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該鹽的加入量範  
圍從0.5至30%，相對於金屬顏料粒子的重量。
38. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該鹽的加入量範  
20 圍從1至15%，相對於金屬顏料粒子的重量。
39. 一種用來抑制金屬顏料粒子與水反應的處理方法，其  
包括將該粒子與具有下式而溶解在潤滑油中的鹽研磨

## 拾、申請專利範圍



其中a的範圍從0.25至2.0，

b的範圍從0.0至1.75，且a+b=2.0，

5 R選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群，並包含至少6個碳原子；

R<sub>1</sub>包含至少6個碳原子，且選自於由烷基、烯基、炔基、芳基或烷基芳基所組成之群；及

10 X及Y每個可各自獨立地為氫或為一具有1至20個碳原子而選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群的基團。

40.如申請專利範圍第39項之方法，其中R進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

15 41.如申請專利範圍第39項之方法，其中X及Y之至少一者為具有1至20個碳的基團且進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

20 42.如申請專利範圍第39項之方法，其中a的範圍從1.0至2.0。

## 拾、申請專利範圍

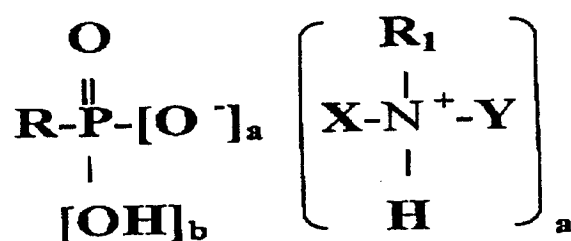
43. 如申請專利範圍第39項之方法，其中b的範圍從0.0至1.0。

44. 如申請專利範圍第39項之方法，其中R<sub>1</sub>包含至少8個碳原子。

5 45. 如申請專利範圍第39項之方法，其中R<sub>1</sub>進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

46. 一種塗料組成物，其包含：

10 一金屬顏料粒子，其以一具有下式而用來抑制其與水反應之鹽處理



其中a的範圍從0.25至2.0，

b的範圍從0.0至1.75，且a+b=2.0，

15 R選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群，並包含至少6個碳原子；

R<sub>1</sub>包含至少6個碳原子，且選自於由烷基、烯基、炔基、芳基或烷基芳基所組成之群；及

20 X及Y每個可各自獨立地為氫或為一具有1至20個碳原子而選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群的基團；及

## 拾、申請專利範圍

一載劑。

47. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中R進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。
48. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中X及Y之至少一者為具有1至20個碳的基團且進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。
49. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中a的範圍從1.0至2.0。
50. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中b的範圍從0.0至1.0。
51. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中R<sub>1</sub>包含至少8個碳原子。
52. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中R<sub>1</sub>進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。
53. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中該金屬顏料粒子為鋁、鋅或青銅粒子。
54. 如申請專利範圍第53項之塗料組成物，其中該金屬顏料粒子為鋁。

## 拾、申請專利範圍

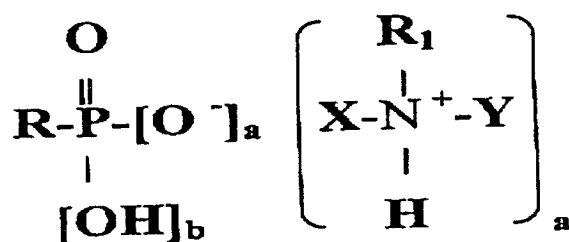
55. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中該金屬顏料粒子之粒子尺寸範圍從1至500微米。

56. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中該金屬顏料粒子之粒子尺寸範圍從5至100微米。

5 57. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其中該金屬顏料粒子為球形或為薄片形式。

58. 一種金屬糊狀物，其包含：

a) 一金屬顏料粒子，其以一具有下式而可抑制其與水反應的鹽處理



10

其中a的範圍從0.25至2.0，

b的範圍從0.0至1.75，及a+b=2.0，

R選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群，並包含至少6個碳原子；

15  $\text{R}_1$ 包含至少6個碳原子，且選自於由烷基、烯基、炔基、芳基或烷基芳基所組成之群；及

X及Y每個可各自獨立地為氫或為一具有1至20個碳原子而選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群的基團；及

20 b) 一用來形成糊狀物的液體。

59. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中R進一步包

## 拾、申請專利範圍

含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

- 5 60. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中X及Y之至少一者為具有1至20個碳的基團且進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。
- 10 61. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中a的範圍從1.0至2.0。
62. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中b的範圍從0.0至1.0。
63. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中R<sub>1</sub>包含至少8個碳原子。
- 15 64. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中R<sub>1</sub>進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。
- 20 65. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中該金屬顏料粒子為鋁、鋅或青銅粒子。
66. 如申請專利範圍第65項之金屬糊狀物，其中該金屬顏料粒子為鋁。
67. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中該金屬顏料粒子之粒子尺寸範圍從1至500微米。

## 拾、申請專利範圍

68. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中該金屬顏料粒子之粒子尺寸範圍從5至100微米。

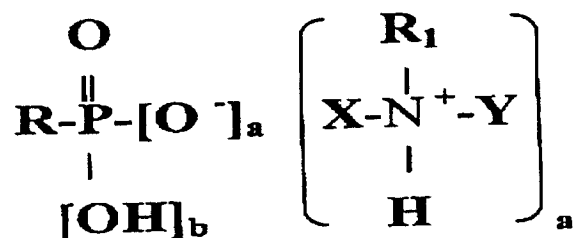
69. 如申請專利範圍第58項之金屬糊狀物，其中該金屬顏料粒子為球形或薄片形式。

5 70. 一種塗料組成物之製造方法，其包含混合如申請專利範圍第58項之糊狀物與一載劑，以形成該塗料組成物。

71. 如申請專利範圍第46項之塗料組成物，其用以塗佈一汽車的金屬表面。

10 72. 一種用來形成包含金屬顏料粒子的塗料組成物之金屬顏料粒子分散液，其包含：

a) 一金屬顏料粒子，其以一具有下式而可抑制其與水反應的鹽處理



其中a的範圍從0.25至2.0，

15 b的範圍從0.0至1.75，及a+b=2.0，

R選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群，並包含至少6個碳原子；

R<sub>1</sub>包含至少6個碳原子，且選自於由烷基、烯基、炔基、芳基或烷基芳基所組成之群，及

20 X及Y每個可各自獨立地為氫或為一具有1至20個碳原子而選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳

## 拾、申請專利範圍

基所組成之群的基團，及

b)一用於該金屬顏料粒子之分散載劑，該分散載劑在室溫下為液體且可與用來形成塗料組成物的媒劑相容，

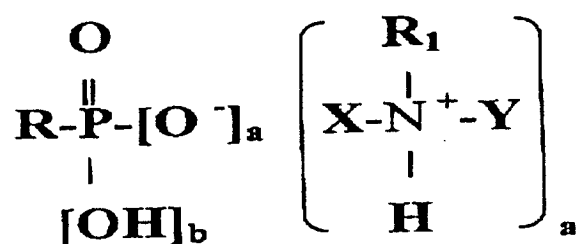
5 其中，該金屬顏料粒子能於分散液中保持分散狀態而實質上沒有分離。

73.如申請專利範圍第72項之分散液，其中R進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

74.如申請專利範圍第72項之分散液，其中X及Y之至少一者為具有1至20個碳的基團且進一步具有至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

75.一種用來形成包含金屬顏料粒子之塗料組成物的金屬顏料粒子分散液之製造方法，其包括：

將一包含金屬顏料粒子的組成物與一分散載劑混合，而該粒子已經具有下式且可抑制其與水反應的鹽處理，而該分散載劑在室溫下為液體且可與用來形成塗料組成物的媒劑相容





## 拾、申請專利範圍

其中a的範圍從0.25至2.0，

b的範圍從0.0至1.75，及 $a+b=2.0$ ，

R選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群，並包含至少6個碳原子；

- 5             $R_1$  包含至少6個碳原子，且選自於由烷基、烯基、炔基、芳基或烷基芳基所組成之群，及

X及Y每個可各自獨立地為氫或為一具有1至20個碳原子而選自於由烷基、烯基、炔基、芳基及烷基芳基所組成之群的基團。

- 10        76. 如申請專利範圍第75項之方法，其中R進一步包含至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

- 15        77. 如申請專利範圍第75項之方法，其中X及Y之至少一者為具有1至20個碳的基團且進一步具有至少一個選自於由羥基、羰基、羧基、環氧基、醚、胺基、硝基、腈、硫基、矽烷基、磺基、磷酸酯基及鹵基所組成之群的官能基團。

陸、(一)、本案指定代表圖爲：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：

