



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201700399 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105109164

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl.：

*C01B11/18 (2006.01)**C09C1/02 (2006.01)**C09C3/06 (2006.01)**D21H17/67 (2006.01)**D21H19/38 (2006.01)**C09D7/12 (2006.01)**C09J11/04 (2006.01)*

(30)優先權：2015/04/20

歐洲專利局

15164345.9

2015/04/27

美國

62/153,025

(71)申請人：歐米亞國際公司(瑞士) OMYA INTERNATIONAL AG (CH)

瑞士

(72)發明人：偉納 丹尼斯 WERNER, DENNIS (DE)；萊納 佛列茲 LEHNER, FRITZ (CH)；

克雷馬西 阿倫 CREMASCHI, ALAIN (FR)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

包含表面改質碳酸鈣顆粒(MCC)與包含沉澱碳酸鈣顆粒(PCC)共混物及其用途

BLEND OF SURFACE MODIFIED CALCIUM CARBONATE COMPRISING PARTICLES (MCC)
AND PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE COMPRISING PARTICLES (PCC) AND ITS USES

(57)摘要

本發明係關於一種用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒(MCC)與包含沈澱碳酸鈣顆粒(PCC)之共混物之水性漿液的方法，一種包含該共混物之水性漿液以及可藉由乾燥該水性漿液獲得之該共混物，及其在紙、紙塗料、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠、廢水處理或廢水處理劑中之用途。

The present invention relates to a process for producing an aqueous slurry comprising a blend of surface modified calcium carbonate comprising particles (MCC) and precipitated calcium carbonate comprising particles (PCC), an aqueous slurry comprising the blend, as well as the blend obtainable by drying the aqueous slurry and their uses in paper, paper coating, tissue paper, digital photo paper, paints, coatings, adhesives, plastics, waste water treating or waste water treating agents.

發明摘要

※ 申請案號：105109164

※ 申請日：105. 3. 24

※IPC 分類：

C01B11/18(2006.01)C09C1/02(2006.01)C09C3/06(2006.01)D21H17/67(2006.01)D21H19/38(2006.01)C09D7/12(2006.01)C09J11/04(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 共混物及其用途

BLEND OF SURFACE MODIFIED CALCIUM CARBONATE COMPRISING PARTICLES (MCC) AND PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE COMPRISING PARTICLES (PCC) AND ITS USES

【中文】

本發明係關於一種用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物之水性漿液的方法，一種包含該共混物之水性漿液以及可藉由乾燥該水性漿液獲得之該共混物，及其在紙、紙塗料、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠、廢水處理或廢水處理劑中之用途。

【英文】

The present invention relates to a process for producing an aqueous slurry comprising a blend of surface modified calcium carbonate comprising particles (MCC) and precipitated calcium carbonate comprising particles (PCC), an aqueous slurry comprising the blend, as well as the blend obtainable by drying the aqueous slurry and their uses in paper, paper coating, tissue paper, digital photo paper, paints, coatings, adhesives, plastics, waste water treating or waste water treating agents.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

包含表面改質碳酸鈣顆粒(MCC)與包含沈澱碳酸鈣顆粒(PCC)共混物及其用途

BLEND OF SURFACE MODIFIED CALCIUM CARBONATE COMPRISING PARTICLES (MCC) AND PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE COMPRISING PARTICLES (PCC) AND ITS USES

【0001】 本發明係關於一種用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒(MCC)與包含沈澱碳酸鈣顆粒(PCC)之共混物之水性漿液的方法，一種包含該共混物之水性漿液以及可藉由乾燥該水性漿液獲得之該共混物，及其在紙、紙塗料、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠、廢水處理或廢水處理劑中之用途。

【0002】 當今可藉由不同方式達成消光效果，只要其為油漆或塗料膜表面提供微粗糙度，在膜表面中入射光以產生經消光之表面的方式散射。已知在此理論背後的物理學。不採取完全光吸收而獲得極佳消光效果之條件為使入射光遠離鏡面反射角散射。此意謂繞射照亮基板之直射光引起漫散射。

【0003】 在油漆及塗料行業中，已知多種該等消光劑且將其混合至諸如二氧化矽之油漆及塗料中，在油漆或塗料之乾燥製程之後添加蠟、有機材料及甚至填充劑以形成微粗糙表面。在油漆或塗料中消光劑之用量愈

高，消光效果愈強為公認之一般規則。與此對比，具有較大粒度之產品在消光效率方面更強但所得油漆或塗料膜表面並非如此光滑。具有較小平均粒度分佈之消光劑不提供充足消光效果，但提供更光滑之油漆或塗料表面。

【0004】 日本專利申請案 JP-A-2003 147275 揭示一種包含黏合劑組分及經磷酸處理之碳酸鈣的塗料材料組成物。該塗料材料提供無澤面，其條件為經處理之碳酸鈣具有小於 $10\ \mu\text{m}$ 之平均粒徑、 $70\text{-}100\ \text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積及 $130\text{-}20\ \text{ml}/100\ \text{g}$ 之吸油量。

【0005】 WO 2006/105189 A1 涉及包含聚集碳酸鈣之聚集微粒礦物質及組成物。該等乾燥聚集碳酸鈣珠粒具有至少 $5\ \mu\text{m}$ 之重量中值聚集粒度 d_{50} 及甚至至少 $100\ \mu\text{m}$ 之尺寸。將該等聚集碳酸鈣珠粒製成紙、油漆、塗料或陶瓷。

【0006】 US 5,634,968 涉及含有礦物質填充劑之碳酸鹽，更特定言之該碳酸鹽作為消光劑使用。該等礦物質材料為 d_{50} 為 $9.6\text{-}20.5\ \mu\text{m}$ 之天然及/或沈澱碳酸鈣，其中較佳為經研磨之天然碳酸鈣。

【0007】 US 5,531,821 及 US 5,584,923 揭示且主張藉由混合碳酸鈣與陰離子鹽及陽離子鹽製成之耐酸碳酸鈣。在中性至弱酸造紙製程中使用該耐酸碳酸鈣。

【0008】 US 6,666,953 揭示一種含有天然碳酸鹽之填充劑顏料，該碳酸鹽經中-強至強 H_3O^+ 離子之一或多個提供者及氣態 CO_2 處理。

【0009】 US 2008/0022901 涉及礦物質顏料，其含有藉由碳酸鈣之間的多重反應當場形成之乾燥產物，及該碳酸鹽與一或多種中強至強 H_3O^+ 離子供體之反應產物，及該碳酸鈣與當場形成及/或源自外部供應之氣態 CO_2

及一或多種式 R-X 化合物的反應產物。

【0010】 EP 2 264 109 A1 及 EP 2 264 108 A1 揭示一種用於製備表面反應碳酸鈣之方法及該碳酸鈣之用途，以及一種藉由弱酸實施製備表面反應碳酸鈣之方法、所得產物及其用途。

【0011】 EP 2 684 916 A1 揭示平均粒度直徑大於 1 μm 之球狀球形的包含表面改質球形碳酸鈣之礦物質顆粒及其用途。

【0012】 WO 2004/083316 A1 涉及礦物質顏料，其含有藉由碳酸鈣之間的雙重及/或多重反應當場形成之產物，及該碳酸鹽與一或多種中強 H_3O^+ 離子供體之反應產物，及該碳酸鹽與當場形成及/或來自外部供應之氣態 CO_2 及至少一種矽酸鋁及/或至少一種合成二氧化矽及/或至少一種矽酸鈣及/或至少一種單價鹽之矽酸鹽（諸如矽酸鈉及/或矽酸鉀及/或矽酸鉀及/或矽酸鋰，較佳諸如矽酸鈉）及/或至少一種氫氧化鋁及/或至少一種鋁酸鈉及/或鋁酸鉀的反應產物；其用於造紙應用，諸如質量填充物及/或紙塗料。

【0013】 然而，製備已知消光劑典型地伴隨著針對乾燥材料之低生產率及高能量消耗，且因此能量及成本消耗非常高。因此，該等消光劑典型地以包含相對高量之水之水性懸浮液的形式獲得。更精確而言，包含該等材料之水性懸浮液之固體含量按水性懸浮液之總重量計典型地小於 10 wt.-%。

【0014】 因此，持續需要用於產生呈具有高固體含量、且尤其針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗之水性懸浮液形式之消光劑的替代方法，使得該等方法之能量及成本消耗較少。此外，需要產生在較低成本下提供充足消光效能、尤其與現有消光劑相比相同或甚至更好效能之消光劑。

【0015】 因此，本發明之一目標為提供一種用於產生呈水性懸浮液形式之消光劑之方法。本發明之另一目標為提供一種用於產生呈具有高固體含量之水性懸浮液形式之消光劑的方法。本發明之另一目標為提供一種用於產生呈針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗之水性懸浮液形式之消光劑的方法，使得其能量及成本消耗較少。又一目標為提供一種在較低成本下提供充足消光效能、尤其與現有消光劑相比相同或甚至更好效能之消光劑。

【0016】 前述及其他目標藉由一種用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液的方法來解決。該方法包含以下步驟：

- a) 提供包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）之水性漿液，
 - b) 提供包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之水性漿液，
 - c) 使步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）之該水性漿液與步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之該水性漿液接觸，以便獲得包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液，及
 - d) 使步驟 c) 中所獲得之水性漿液脫水，以便獲得包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液，
- 其中共混物包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）及包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）。

【0017】 本發明者意外地發現，用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆

粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液的前述方法使得能夠產生具有高固體含量之水性懸浮液。進一步觀測到該方法針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗，使得其能量及成本消耗較少。此外，本發明者發現該方法產生具有充足消光效能、尤其與現有消光劑相比提供相同或甚至更好效能之消光劑。

【0018】 本發明之有利具體實例定義於對應的申請專利範圍子項中。

【0019】 根據一個具體實例，步驟 a) 之水性漿液中之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）為基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）。

【0020】 根據另一具體實例，步驟 a) 之水性漿液中之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）具有 a) $4\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 、較佳 $5\ \mu\text{m}$ 至 $75\ \mu\text{m}$ 、更佳 $10\ \mu\text{m}$ 至 $55\ \mu\text{m}$ 、再更佳 $15\ \mu\text{m}$ 至約 $35\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑 d_{50} ，其由 Malvern Mastersizer 測定；及/或 b) $\geq 15\ \text{m}^2/\text{g}$ 且較佳 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ 、更佳 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\ \text{m}^2/\text{g}$ 、甚至更佳 $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測；及/或 c) < 3 、更佳 ≤ 2.9 、較佳在 1.4 至 2.9 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0021】 根據又一具體實例，步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）之水性漿液包含至少一種加工劑，其量按水性漿液之總乾重計為至多 8 wt.-%，較佳地其量為 0.01 wt.-% 至 5 wt.-%，更佳 0.05 wt.-% 至 4 wt.-%，再更佳 0.2 wt.-% 至 3 wt.-%。

【0022】 根據一個具體實例，至少一種加工劑選自包含以下各者之群：硫酸亞鐵、硫酸鐵、氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸鋁、氯化鋁及/或其水合形式、矽酸鹽、水溶性陽離子聚合物、水溶性兩性聚合物、水溶性非離子聚合物及其組合。

【0023】 根據另一具體實例，步驟 b) 之水性漿液中之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 具有 a) 0.1 至 100 μm 、較佳 0.25 至 50 μm 、更佳 0.3 至 5 μm 且最佳 0.4 至 3 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定；及/或 b) 在 1 至 100 m^2/g 、較佳 2 至 70 m^2/g 、更佳 3 至 50 m^2/g 、尤其 4 至 30 m^2/g 範圍內之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測；及/或 c) ≥ 3 、更佳 ≥ 3.2 、較佳在 3.2 至 4.5 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0024】 根據又一具體實例，a) 步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之水性漿液及/或步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，為至少 5 wt.-%，較佳 5 至 60 wt.-%，更佳 10 至 35 wt.-%，且最佳 15 至 30 wt.-%；及/或 b) 步驟 c) 中所獲得之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，為至少 5 wt.-%，較佳 5 至 40 wt.-%，更佳 10 至 35 wt.-%，且最佳 15 至 30 wt.-%；及/或 c) 步驟 d) 中所獲得之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，為至少 15 wt.-%，較佳 15 至 50 wt.-%，更佳 20 至 45 wt.-%，且最佳 20 至 40 wt.-%。

【0025】 根據一個具體實例，共混物包含 a) 重量比 [MCC/PCC] 為 95:5 至 65:35 且較佳 90:10 至 70:30 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)；及/或 b) 具有 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳 20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} 的顆粒，該中值粒徑 d_{50} 藉由沈降方法測定；及/或 c) 具有 $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積之顆粒，該 BET 比表面積使用氮氣及 BET 方法量測；及/或 d) 具有 ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 的顆粒。

【0026】 根據本發明之另一態樣，提供根據如本文中所定義之方法獲得之水性漿液。水性漿液包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物。

【0027】 根據本發明之另一態樣，提供藉由乾燥如本文中所定義之水性漿液而獲得之共混物。共混物包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）及包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）。

【0028】 根據本發明之另一態樣，提供如本文中所定義之水性漿液的包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物、或如本文中所定義之共混物之用途，其用於紙、紙塗料、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠、廢水處理或廢水處理劑。在一個具體實例中，如本文中所定義之水性漿液之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物、或如本文中所定義之共混物較佳用作油漆及塗料中之消光劑。在另一具體實例中，消光劑以按濕油漆計 1 至 10 wt.-%、較佳 2 至 7 wt.-%、更佳 3 至 5 wt.-%之量存在。在又一具體實例中，當根據 DIN 67 530 量測時，經乾燥油漆或塗料之表面在 85°下具有在低於 10、較佳 0.5-9.5、更佳 1 至 8、再更佳 2-7.5 範圍內之光澤度。

【0029】 根據本發明之又一態樣，提供紙、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠或廢水處理劑，其包含如本文所定義之水性漿液的包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物、或如本文所定義之共混物。

【圖式簡單說明】

無

【0030】 在下文中，提及本發明之其他細節，及尤其用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液的方法之前述步驟。應理解，此等技術細節及具體實例亦適用於本發明產物及其用途。

【0031】 在本發明之含義中，術語「漿液（slurry）」或「懸浮液（suspension）」包含不可溶固體及水及視情況選用之其他添加劑，且通常含有大量固體且因此更黏稠且典型地具有比形成其之液體高的密度。

【0032】 術語「水性（aqueous）」漿液或懸浮液係指一種系統，其中液相包含水，較佳由其組成。然而，該術語不排除水性懸浮液之液相包含少量至少一種水可混溶性有機溶劑，該至少一種水可混溶性有機溶劑選自包含以下各者之群：甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、四氫呋喃及其混合物。若水性漿液包含至少一種水可混溶性有機溶劑，則水性漿液之液相包含至少一種按水性漿液之液相之總重量計，0.1 至 40.0 wt.-%、較佳 0.1 至 30.0 wt.-%、更佳 0.1 至 20.0 wt.-% 且最佳 0.1 至 10.0 wt.-% 的量之水可混溶性有機溶劑。舉例而言，水性漿液之液相由水組成。

【0033】 在術語「包含（comprising）」用於本發明說明書及申請專利範圍之情況下，其不排除具有主要或次要功能重要性之其他非特定要素。出於本發明之目的，術語「由……組成（consisting of）」視為術語「由……構成（comprising of）」之一較佳具體實例。若在下文中將群組定義為包含至少一定數目之具體實例，則此亦理解為揭示較佳僅由此等具體實例組成之群組。

【0034】 不論何時使用術語「包括 (including)」或「具有 (having)」，此等術語意謂等效於如上文所定義之「包含 (comprising)」。

【0035】 除非有其他特別規定，否則在涉及單數名詞（例如「一 (a/an)」或「該 (the)」）時使用不定或定冠詞之情況下，此包括該名詞之複數。

【0036】 類似「可獲得 (obtainable)」或「可定義 (definable)」及「獲得 (obtained)」或「定義 (defined)」之術語可互換使用。此例如意謂除非上下文另外明確規定，否則術語「獲得」不意謂指示例如必須藉由例如術語「獲得」之後的步驟順序獲得一具體實例，儘管術語「獲得」或「定義」始終包括此有限理解作為一較佳具體實例。

【0037】 用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物之水性漿液的本發明方法提供若干優勢。首先，本發明方法提供一種具有高固體含量之水性懸浮液。其次，本發明方法針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗，使得其能量及成本消耗較少。另外，消光劑，亦即藉由本發明方法獲得之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物在較低成本下具有充足消光效能，尤其與現有消光劑相比具有相同或甚至更好效能。

方法步驟 a)

【0038】 在本發明方法之步驟 a) 中，提供包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之水性漿液。

【0039】 包含表面改質碳酸鈣顆粒之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，較佳為至少 5 wt.-%，較佳 5 至 60 wt.-%，更佳 10 至 35 wt.-%，

且最佳 15 至 30 wt.-%。然而，亦可使用諸如小於 5 wt.-%之更低固體含量或諸如大於 60 wt.-%之更高固體含量。

【0040】 用於製備步驟 a) 之水性漿液之水為自來水、去離子水、製程水或雨水或其混合物。較佳地，用於製備步驟 a) 之水性漿液之水為自來水。

【0041】 步驟 a) 之水性漿液包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC)。

【0042】 較佳地，步驟 a) 之水性漿液之固體含量包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC)。更佳地，步驟 a) 之水性漿液之固體含量由包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 組成。

【0043】 在本發明之含義中，「包含表面改質碳酸鈣顆粒 (Surface-modified calcium carbonate comprising particle, MCC)」係指藉由使天然碳酸鈣及/或沈澱碳酸鈣與酸及與二氧化碳反應獲得之天然碳酸鈣及/或沈澱碳酸鈣的顆粒，其中二氧化碳藉由酸處理現場形成及/或自外部源供應。酸處理可用在 25°C 下 pK_a 為 2.5 或小於 2.5 之酸來進行。若 pK_a 在 25°C 下為 0 或小於 0，則酸較佳選自硫酸、鹽酸或其混合物。若 pK_a 在 25°C 下為 0 至 2.5，則酸較佳選自 $H_2SO_3 \cdot M^+HSO_4^-$ (M^+ 為選自包含鈉及鉀之群的鹼金屬離子)、 H_3PO_4 、乙二酸或其混合物。

【0044】 在一個具體實例中，包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 為基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (bMCC)。

【0045】 在本發明之上下文內，「基本上球形 (substantially spherical)」狀態意謂球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒之外觀為球型或球狀的。

【0046】 基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (bMCC) 可藉由如

EP 2 684 916 A1 中所定義之方法獲得，該專利以引用方式併入本文中。

【0047】 根據一個具體實例，按包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）之總乾重計，包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）中之碳酸鈣之量為至少 50 wt.-%，例如至少 60 wt.-%，較佳在 50 與 100 wt.-%之間，更佳在 60 與 99.9 wt.-%之間且最佳在 70 與 99.8 wt.-%之間。在一個較佳具體實例中，按包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）之總乾重計，包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）中之碳酸鈣之量在 80 與 99.8 wt.-%之間，更佳在 90 與 99.8 wt.-%之間且最佳在 96 與 99.8 wt.-%之間。

【0048】 在本發明之含義中，術語「乾燥（dry）」包含碳酸鈣顆粒理解為係指總表面含水量按顆粒之總重量計小於 0.5 wt.-%、較佳小於 0.2 wt.-% 且更佳小於 0.1 wt.-%之包含碳酸鈣顆粒。

【0049】 包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC），較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）具有 4 μm 至 100 μm 、較佳 5 μm 至 75 μm 、更佳 10 μm 至 55 μm 、再更佳 15 μm 至約 35 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其由 Malvern Mastersizer 測定。

【0050】 在整個本發明文件中，碳酸鈣及其他材料之「粒度（particle size）」藉由其粒度分佈描述。值 d_x 表示相對於其 x 重量%之顆粒具有小於 d_x 之直徑的直徑。此意謂 d_{20} 值為 20 wt.-%之所有顆粒小於該值之粒度，且 d_{75} 值為 75 wt.-%之所有顆粒小於該值之粒度。因此 d_{50} 值為重量中值粒度，

亦即 50 wt.-%之所有晶粒大於此粒度且剩餘 50 wt.-%晶粒小於此粒度。出於本發明之目的，除非另外指出，否則將粒度規定為重量中值粒度 d_{50} 。為測定重量中值粒度 d_{50} 值，可使用 Sedigraph，亦即沈降方法。出於本發明之目的，表面改質碳酸鈣之「粒度」描述為體積確定粒度分佈。為測定表面改質碳酸鈣之體積確定粒度分佈（例如體積中值粒徑（ d_{50} ）或體積確定頂切粒度（ d_{98} ）），可使用 Malvern Mastersizer 2000。

【0051】 另外或或者，包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）具有 < 3 、更佳 ≤ 2.9 且最佳在 1.4 至 2.9 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。舉例而言，包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）具有 1.4 至 2.8 範圍內、較佳 1.5 至 2.7 範圍內、最佳 1.6 至 2.6 範圍內或 1.7 至 2.5 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0052】 另外或或者，包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）具有 $\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、甚至更佳 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測。

【0053】 在本發明之含義中，碳酸鈣之「比表面積（specific surface area，SSA）」定義為碳酸鈣之表面積除以其質量。如本文中所使用，使用 BET 等溫線（ISO 9277:2010）藉由氮氣氣體吸附量測比表面積且以 m^2/g 為單位對其進行規定。

【0054】 因此，在一個具體實例中，包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）具有

a) $4\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 、較佳 $5\ \mu\text{m}$ 至 $75\ \mu\text{m}$ 、更佳 $10\ \mu\text{m}$ 至 $55\ \mu\text{m}$ 、再更佳 $15\ \mu\text{m}$ 至約 $35\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑 d_{50} ，其由 Malvern Mastersizer 測定，或

b) $\geq 15\ \text{m}^2/\text{g}$ 且較佳 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ 、更佳 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\ \text{m}^2/\text{g}$ 、甚至更佳 $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，或

c) < 3 、更佳 ≤ 2.9 、最佳在 1.4 至 2.9 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0055】 在一替代具體實例中，包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC)、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (bMCC) 具有

a) $4\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 、較佳 $5\ \mu\text{m}$ 至 $75\ \mu\text{m}$ 、更佳 $10\ \mu\text{m}$ 至 $55\ \mu\text{m}$ 、再更佳 $15\ \mu\text{m}$ 至約 $35\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑 d_{50} ，其由 Malvern Mastersizer 測定，及

b) $\geq 15\ \text{m}^2/\text{g}$ 且較佳 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ 、更佳 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\ \text{m}^2/\text{g}$ 、甚至更佳 $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，及

c) < 3 、更佳 ≤ 2.9 、最佳在 1.4 至 2.9 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0056】 在一個具體實例中，包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC)、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (bMCC) 具有 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $90\ \text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積及 $10\ \mu\text{m}$ 至 $55\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑 d_{50} 。

【0057】 包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC)、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (bMCC) 之水性漿液可包含至少一種加工劑。

【0058】 在本發明之含義中，術語「至少一種 (at least one)」加工劑意謂加工劑包含一或多種加工劑，較佳由一或多種加工劑組成。

【0059】 在本發明之一個具體實例中，至少一種加工劑包含一種加工劑，較佳由一種加工劑組成。或者，至少一種加工劑包含兩種或更多種加工劑，較佳由兩種或更多種加工劑組成。舉例而言，至少一種加工劑包含

兩或三種加工劑，較佳由兩或三種加工劑組成。

【0060】 較佳地，至少一種加工劑包含一種加工劑，更佳由一種加工劑組成。

【0061】 倘若包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）之水性漿液包含至少一種加工劑，則水性漿液包含至少一種按水性漿液之總乾重計，較佳至多 8 wt.-% 之量，較佳 0.01 wt.-% 至 5 wt.-%、更佳 0.05 wt.-% 至 4 wt.-%、再更佳 0.2 wt.-% 至 3 wt.-% 之量的加工劑。

【0062】 至少一種加工劑典型地在製備包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）之水性漿液期間添加。

【0063】 較佳地，若包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）為基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC），則包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）之水性漿液包含至少一種加工劑。

【0064】 在產生基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）期間，至少一種加工劑充當凝固劑，促進含有碳酸鈣之礦物質顆粒之組裝，該等顆粒在進一步曝露於製程中之化學過程時，提供基本上球形的含有表面改質碳酸鈣之顆粒。對於產生基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC），參考如以引用方式併入本文中之 EP 2 684 916 A1 中所定義之方法。

【0065】 該至少一種加工劑較佳係選自包含以下各者之群：硫酸亞鐵、硫酸鐵、氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸鋁、氯化鋁及/或其水合形式、矽酸

鹽、水溶性陽離子聚合物、水溶性兩性聚合物、水溶性非離子聚合物及其組合。

【0066】 在一特定具體實例中，至少一種加工劑為硫酸鋁。在另一特定具體實例中，至少一種加工劑為呈水合形式之硫酸鋁。在一較佳具體實例中，至少一種加工劑為十六水合硫酸鋁。

【0067】 舉例而言，包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）之水性漿液中之硫酸鋁的含量按水性漿液之總乾重計，為至多 4 wt.-%，較佳在約 0.1 wt.-%至約 2 wt.-%、更佳約 0.2 wt.-%至約 1 wt.-%範圍內。應考慮硫酸鋁之含量至關重要，因此需要相對應修改水合用量以達到所需量。

方法步驟 b)

【0068】 在本發明方法之步驟 b)中，提供包含沈澱碳酸鈣顆粒(PCC)之水性漿液。

【0069】 包含沈澱碳酸鈣顆粒之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，較佳為至少 5 wt.-%，較佳 5 至 60 wt.-%，更佳 10 至 35 wt.-%，且最佳 15 至 30 wt.-%。在一替代具體實例中，包含沈澱碳酸鈣顆粒之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，較佳為 5 至 60 wt.-%，更佳 20 至 60 wt.-%，甚至更佳 30 至 60 wt.-%，且最佳 40 至 60 wt.-%。然而，亦可使用諸如小於 5 wt.-%之更低固體含量或諸如大於 60 wt.-%之更高固體含量。

【0070】 在一較佳具體實例中，包含沈澱碳酸鈣顆粒之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，為 40 至 60 wt.-%，諸如 45 至 60 wt.-%。該高固體含量為有利的，以便獲得提供高固體含量之包括包含表面改質碳酸

鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物的水性漿液。此為有利的，因為需要排除的水較少，且因此針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗，使得方法之能量及成本消耗較少。

【0071】 用於製備步驟 b) 之水性漿液之水為自來水、去離子水、製程水或雨水或其混合物。較佳地，用於製備步驟 b) 之水性漿液之水為自來水。

【0072】 在本發明之含義中，「沈澱碳酸鈣」(Precipitated calcium carbonate, PCC) 為合成材料，其通常藉由在二氧化碳與石灰於水性環境中之反應之後的沈澱或藉由鈣與碳酸根離子源於水中之沈澱獲得。PCC 可為霰石、球霰石、方解石或偏三角面體礦物晶體形式中之一或多者。較佳地，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 為霰石、球霰石、方解石或偏三角面體礦物晶體形式中之一者。更佳地，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 為偏三角面體礦物結晶形式 (sPCC)。

【0073】 霰石通常呈針狀形式，而球霰石屬於六方晶體系統。方解石可形成偏三角面體、稜柱、球形及菱形形式。PCC 可以不同方式產生，例如藉由用二氧化碳沈澱、石灰鹼法或其中 PCC 為氨生產之副產物的索耳維法 (Solvay process)。所獲得 PCC 漿液可經機械脫水，乾燥且再懸浮於水中。

【0074】 根據一個具體實例，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 中之碳酸鈣的量按包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之總乾重計，為至少 50 wt.-%，例如至少 60 wt.-%，較佳在 50 與 100 wt.-% 之間，更佳在 60 與 99.9 wt.-% 之間且最佳在 70 與 99.8 wt.-% 之間。在一個較佳具體實例中，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 中之碳酸鈣的量按包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之總乾重計，在 80

與 99.8 wt.-%之間，更佳在 90 與 99.8 wt.-%之間且最佳在 96 與 99.8 wt.-%之間。

【0075】 包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 較佳具有 0.1 至 100 μm 、較佳 0.25 至 50 μm 、更佳 0.3 至 5 μm 且最佳 0.4 至 3 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定。

【0076】 較佳地，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 具有一粒度分佈 d_{98}/d_{50} 值，其大於包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC)、較佳基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (bMCC) 之相應值。舉例而言，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 具有 ≥ 3 、更佳 ≥ 3.2 、較佳在 3.2 至 4.5 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。在一個具體實例中，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 具有在 3.5 至 4.2 (諸如 3.7 至 4.0) 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0077】 另外或或者，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 具有在 1 至 100 m^2/g 、較佳 2 至 70 m^2/g 、更佳 3 至 50 m^2/g 、尤其 4 至 30 m^2/g 範圍內之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測。

【0078】 因此，在一個具體實例中，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 具有

a) 0.1 至 100 μm 、較佳 0.25 至 50 μm 、更佳 0.3 至 5 μm 、且最佳 0.4 至 3 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，及

b) 在 1 至 100 m^2/g 、較佳 2 至 70 m^2/g 、更佳 3 至 50 m^2/g 、尤其 4 至 30 m^2/g 範圍內之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，及

c) ≥ 3 、更佳 ≥ 3.2 、較佳在 3.2 至 4.5 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0079】 在一替代具體實例中，包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 具有

a) 0.1 至 100 μm 、較佳 0.25 至 50 μm 、更佳 0.3 至 5 μm 且最佳 0.4 至 3 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，或

b) 在 1 至 100 m^2/g 、較佳 2 至 70 m^2/g 、更佳 3 至 50 m^2/g 、尤其 4 至 30 m^2/g 範圍內之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，或

c) ≥ 3 、更佳 ≥ 3.2 、較佳在 3.2 至 4.5 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0080】 較佳地，步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之水性漿液不含選自包含以下各者之群的加工劑：硫酸亞鐵、硫酸鐵、氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸鋁、氯化鋁及/或其水合形式、矽酸鹽、水溶性陽離子聚合物、水溶性兩性聚合物、水溶性非離子聚合物及其組合。更佳地，步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之水性漿液不含加工劑。

方法步驟 c)

【0081】 在本發明方法之步驟 c) 中，使步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之水性漿液與步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之水性漿液接觸。在方法步驟 c) 中，獲得包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物之水性漿液。

【0082】 使步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之水性漿液與步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之水性漿液接觸具有優勢：獲得具有較高固體含量之水性漿液。因此，需要排除的水較少，且因此針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗，使得方法之能量及成本消耗較少。

【0083】 接觸步驟 c) 可藉由技術人員已知之任何習知方法實現。較佳地，接觸在混合及/或均勻化及/或顆粒分佈條件下進行。技術人員將根據其方法設備調整此等混合及/或均勻化及/或顆粒分佈條件，諸如混合速度、

分佈及溫度。

【0084】 舉例而言，混合及均勻化可藉助於為技術人員所熟知之犁鏵式混合器進行。

【0085】 應瞭解，由於步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之水性漿液添加至步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之水性漿液，因此進行方法步驟 c)。或者，由於步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之水性漿液添加至步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之水性漿液，因此進行方法步驟 c)。

【0086】 較佳地，由於步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之水性漿液添加至步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之水性漿液，因此進行方法步驟 c)。

【0087】 根據一個具體實例，方法步驟 c) 在 15°C 至 80°C、較佳 20°C 至 50°C 且最佳 20°C 至 40°C 範圍內之溫度下進行。

【0088】 在方法步驟 c) 中獲得包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物之水性漿液。

【0089】 步驟 c) 中所獲得之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，較佳為至少 5 wt.-%，較佳 5 至 40 wt.-%，更佳 10 至 35 wt.-% 且最佳 15 至 30 wt.-%。在一個具體實例中，步驟 c) 中所獲得之水性漿液的固體含量按水性漿液之總重量計，較佳為 20 至 30 wt.-%，諸如 25 至 30 wt.-%。亦可獲得諸如大於 40 wt.-% 之更高固體含量。該高固體含量為有利的，因為需要排除的水較少，且因此方法針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗，使得其能量及成本消耗較少。

【0090】 當共混物包含特定比率之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 時，尤其獲得特定優勢。

【0091】 因此，需要共混物包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)。較佳地，共混物包含重量比[MCC/PCC]為 95:5 至 65:35 且更佳 90:10 至 70:30 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)。

【0092】 較佳地，共混物包含特定總中值粒徑 d_{50} 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)。舉例而言，共混物包含具有 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳 20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} 之顆粒，該中值粒徑 d_{50} 藉由沈降方法測定。

【0093】 共混物中之顆粒亦可具有特定粒度分佈。詳言之，共混物可包含具有 ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 之顆粒。

【0094】 另外或或者，共混物包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)，使得獲得特定總 BET 比表面積。舉例而言，共混物包含具有 $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積之顆粒，該 BET 比表面積使用氮氣及 BET 方法量測。

【0095】 因此，包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物較佳包含具有以下各者之顆粒，更佳由具有以下各者之顆粒組成：

a) 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳

20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，及/或

b) $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，及/或

c) ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0096】 在一個具體實例中，包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）及包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物較佳包含具有以下各者之顆粒，更佳由具有以下各者之顆粒組成：

a) 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳 20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，或

b) $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，或

c) ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0097】 在一替代具體實例中，包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）及包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物較佳包含具有以下各者之顆粒，更佳由具有以下各者之顆粒組成：

a) 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳 20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，及

b) $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，及

c) ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0098】 倘若步驟 a) 中所提供之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）

之水性漿液包含至少一種加工劑，應瞭解，步驟 c) 中所獲得之水性漿液較佳包含至少一種按步驟 c) 中所獲得之水性漿液之總乾重計，至多 4 wt.-% 之量，較佳 0.005 wt.-% 至 2.5 wt.-%、更佳 0.025 wt.-% 至 2 wt.-%、再更佳 0.1 wt.-% 至 1.5 wt.-% 之量的加工劑。

方法步驟 d)

【0099】 在本發明方法之步驟 d) 中，步驟 c) 中所獲得之水性漿液經脫水。

【0100】 T 在本發明之含義中，術語「脫水 (dewatering)」意謂減少含水量且增加固體含量，其藉由使用熱及/或機械方法獲得。

【0101】 脫水步驟 d) 可藉由技術人員已知用於減少包含碳酸鈣水性漿料之含水量的任何類型熱及/或機械方法進行。舉例而言，脫水步驟 d) 較佳可以機械方式或熱方式進行，諸如藉由過濾、離心、沈降槽中之沈降、蒸發等，較佳藉由噴射或噴塗乾燥。

【0102】 較佳地，步驟 c) 中所獲得之包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物的水性漿液經脫水至固體含量按水性漿液之總重量計，為至少 15 wt.-%，較佳 15 至 50 wt.-%，更佳 20 至 45 wt.-%，且最佳 20 至 40 wt.-%。

【0103】 應瞭解，進行脫水步驟 d)，使得所獲得水性漿液之固體含量大於接觸步驟 c) 中所獲得之水性漿液之固體含量。

【0104】 如同步驟 c) 中所獲得之水性漿液中之共混物，步驟 d) 中所獲得之共混物包含特定重量比之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)。

【0105】 因此，較佳地，步驟 d) 中所獲得之共混物包含重量比 [MCC/PCC] 為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)。較佳地，步驟 d) 中所獲得之共混物包含重量比 [MCC/PCC] 為 95:5 至 65:35 且更佳 90:10 至 70:30 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)。

【0106】 較佳地，步驟 d) 中所獲得之共混物包含特定總中值粒徑 d_{50} 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)。舉例而言，步驟 d) 中所獲得之共混物包含具有 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳 20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} 之顆粒，該中值粒徑 d_{50} 藉由沈降方法測定。

【0107】 步驟 d) 中所獲得之共混物中之顆粒亦可具有特定粒度分佈。詳言之，共混物可包含具有 ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 之顆粒。

【0108】 另外或或者，步驟 d) 中所獲得之共混物包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC)，使得顆粒具有特定總 BET 比表面積。舉例而言，步驟 d) 中所獲得之共混物包含具有 $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積之顆粒，該 BET 比表面積使用氮氣及 BET 方法量測。

【0109】 因此，步驟 d) 中所獲得之包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物較佳包含具有以下各者之顆粒，更佳由具有以下各者之顆粒組成：

a) 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳

20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，及/或

b) $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，及/或

c) ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0110】 在一個具體實例中，步驟 d) 中所獲得之包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物較佳包含具有以下各者之顆粒，更佳由具有以下各者之顆粒組成：

a) 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳 20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，或

b) $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，或

c) ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0111】 在一替代具體實例中，步驟 d) 中所獲得之包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 及包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物較佳包含具有以下各者之顆粒，更佳由具有以下各者之顆粒組成：

a) 5 μm 100 μm 、較佳 10 μm 至 75 μm 、更佳 15 μm 至 50 μm 、再更佳 20 μm 至 35 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，及

b) $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 10 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 20 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至更佳 30 m^2/g 至 100 m^2/g 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，及

c) ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 。

【0112】 倘若步驟 a) 中所提供之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC)

之水性漿液包含至少一種加工劑，應瞭解，步驟 d) 中所獲得之水性漿液較佳包含至少一種按步驟 d) 中所獲得之水性漿液之總乾重計，至多 8 wt.-% 之量，較佳 0.01 wt.-% 至 5 wt.-%，更佳 0.05 wt.-% 至 4 wt.-%，再更佳 0.2 wt.-% 至 3 wt.-% 之量的加工劑。

【0113】 較佳地，方法步驟 d) 在不存在分散劑之情況下進行。因此，包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物較佳不含分散劑。更佳地，方法步驟 a)、b)、c) 及 d) 在不存在分散劑之情況下進行。

【0114】 根據本發明之方法可進一步包含視情況選用之乾燥步驟 e)。在該乾燥步驟中，脫水步驟 d) 中所獲得之水性漿液經乾燥以獲得包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之乾燥共混物。

【0115】 應用以獲得包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之乾燥共混物之乾燥方法可為技術人員所熟知的任何類別乾燥方法。

【0116】 因此，視情況選用之乾燥步驟 e) 中所獲得的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之乾燥共混物的固體含量按共混物之總重量計，在 20.0 至 99.0 wt.-% 範圍內，且較佳在 24.0 至 90.0 wt.-% 範圍內。舉例而言，視情況選用之乾燥步驟 e) 中所獲得之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之乾燥共混物的固體含量按共混物之總重量計，在 20.0 至 60.0 wt.-% 範圍內，且較佳在 24.0 至 50.0 wt.-% 範圍內。

【0117】 若方法包含乾燥步驟 e)，則應瞭解，進行乾燥步驟，使得

所獲得共混物之固體含量大於脫水步驟 d) 中所獲得之水性漿液之固體含量。

【0118】 關於乾燥共混物之特性，其係指當論述方法步驟 c) 及 d) 時所陳述之特性。

本發明之用途

【0119】 包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之本發明共混物，或包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之該共混物之水性漿液可用於紙、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠，或用於廢水處理或廢水處理劑。

【0120】 在較佳具體實例中，包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之本發明共混物作為消光劑用於油漆或塗料。關於消光劑，本申請人理解為能夠使入射光遠離鏡面反射角散射之試劑。此意謂繞射照亮基板之直射光引起漫散射。

【0121】 詳言之，消光劑以按油漆或塗料之總重量計，1 至 10 wt.-% 之量、較佳 2 至 7 wt.-% 之量、更佳 3 至 5 wt.-% 之量存在。

【0122】 當根據 DIN 67 530 量測時，包含上文所提及之量之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 的本發明共混物作為消光劑之油漆或塗料，在 85° 下提供油漆或塗料之乾燥膜之在低於 10 光澤單位 (GU)、較佳 0.5 至 9.5、更佳 1 至 8、再更佳 2 至 7.5 範圍內之表面光澤度，歸因於消光劑之低含量，此為極出人意料的。

【0123】 以如上文所描述之量存在之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 的本發明共混物之另一優勢為，除

油漆或塗料之乾燥膜之消光效果以外，該乾燥油漆或塗料之表面為光滑的。

【0124】 因此，本發明之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之本發明共混物當用於油漆及/或塗料時，提供無光澤外觀，同時提供觸感光滑的表面。

【0125】 以下實施例意欲說明本發明而不限其範圍：

實施例

量測方法

【0126】 使用以下量測方法評估說明書、實施例及申請專利範圍中所給出之參數。

材料之 BET 比表面積（SSA）

【0127】 在藉由在 250°C 下持續 30 分鐘之時段的加熱來調節樣品之後，使用 MICROMERITICS™ 公司出售之 Gemini V 根據 ISO 9277 經由 BET 方法使用氮氣量測比表面積。在該等量測之前，在布氏漏斗（Büchner funnel）內過濾樣品、使用去離子水將其沖洗且在烘箱中在 90°C 至 100°C 下將其隔夜乾燥。隨後在研鉢中澈底研磨乾燥餅，且在 130°C 下將所得粉末置放於水分天平中直至達至恆重。

水性漿液之固體含量

【0128】 使用可購自 Mettler-Toledo 之水分分析器 HR73 測定漿液固體含量（亦稱為「乾重（dry weight）」），該分析器具有以下設置：120°C 之溫度、自動斷開 3、標準乾燥、5-20 g 漿液。

包含非表面反應碳酸鈣之材料（亦即碳酸鈣起始材料）的粒度分佈（具有 < x 之直徑之粒子的質量%）及重量中值直徑（d50）

【0129】 經由沈降方法，亦即分析重力場中之沈降行為，來測定微粒材料(諸如碳酸鈣)之重量中值粒徑及粒徑質量分佈。使用 Sedigraph TM 5120 進行該量測。

【0130】 方法及儀器為技術人員已知且常用以測定填充劑及顏料之粒度。在 0.1 wt-% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液中進行量測。使用高速混合器及超音波分散樣品。

球狀的含有表面改質碳酸鈣之礦物質的中值粒徑 d_{50} 及 d_{98}

【0131】 使用具有 1.57 之界定 RI 及 0.005 之界定 iRI，Malvern 應用軟體 5.60 之 Malvern Mastersizer 2000 雷射繞射系統測定球狀的含有表面改質碳酸鈣之礦物質的中值粒徑 d_{50} 及 d_{98} 。在水性分散液中進行該量測。使用高速攪拌器分散樣品。就此而言， d_{50} 及 d_{98} 值分別界定所量測之 50 體積%或 98 體積%顆粒具有小於 d_{50} 或 d_{98} 值之直徑的直徑。

黏度量測

A. 根據 EN ISO 2884-1 之 ICI 黏度

【0132】 在 $(23 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 之溫度下在剪切率 10 000 1/s 下使用錐板式黏度計 (cone-and plate viscometer) (Epprecht Instruments + Controls, Bassersdorf, Switzerland) 根據 EN ISO 2884 -1 量測 ICI 黏度。在 15 s 之後的量測值 (其應為恆定值) 描繪樣品之量測黏度。

B. 使用 Paar Physica M301 PP25 流變儀之黏度

【0133】 根據以下方案使用來自 Anton Paar GmbH 公司, Austria 之 Paar Physica M301 PP25 流變儀進行此量測：

溫度：23°C

起始剪切率：0.1 1/s

最終剪切率：100 1/s，伴以每十倍程 10 個量測點之對數梯度，且在 5 秒之後獲取各量測點。

【0134】 以十進制對數方式顯示量測點，使得自此量測產生具有負斜率之線性曲線。圖之 x 軸以十進制對數方式表示剪切率，且 y 軸描繪以 Pa.s 為單位之量測黏度。

經塗佈表面之光澤度

【0135】 根據 DIN 67 530 在噴漆表面上在所列角度下量測光澤度值，在 150 μm 之塗佈機間隙下在對比卡上製備該等噴漆表面。所用對比卡為 Leneta 對比卡，其為 3-B-H 型，尺寸為 7-5/8 $\times$ 11-3/8 (194 $\times$ 289 mm)，其由 Leneta 公司出售且由 Novamart, Stäfa, Switzerland 分售。使用來自 Byk Gardner 公司, Geretsried, Germany 之光澤度量測裝置量測光澤度。藉由使用光澤度量測裝置在卡上 5 個不同點量測獲得光澤度，且藉由裝置計算平均值且可自裝置之顯示器導出該平均值。

色值(R_x , R_y , R_z)之測定

【0136】 在 Leneta 對比卡之白場及黑場上測定色值 R_x , R_y , R_z ，且使用 Datacolor 公司, Montreuil, France 之 spectraflas SF 450 X 分光光度計量測該等色值。

經塗佈表面之對比率（不透明度）

【0137】 根據 ISO 2814 在 $10 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{l}$ 擴散速率下測定對比率值。

【0138】 如由以下方程式所描述計算對比率：

$$\text{對比率} [\%] = \frac{Ry_{\text{黑}}}{Ry_{\text{白}}} \times 100 \%$$

其中藉由量測色值獲得 $Ry_{\text{黑}}$ 及 $Ry_{\text{白}}$ 。

實施例

【0139】 在配備有層狀混合系統之加套鋼反應器中以 10 m³ 批量大小製備用於製備球狀 MCC 的本發明之以下說明性實施例。如表 1 中所指示，將固體含量調整至 20 wt.-% 固體。

【0140】 該方法包含以下步驟：

- a) 提供至少一種含有碳酸鈣之礦物質的水性漿液；
- b) 提供至少一種水溶性酸；
- c) 視情況經由外部途徑另外提供氣態 CO₂；
- d) 在攪拌條件下將步驟 a) 之含有碳酸鈣之礦物質的該水性漿液與步驟 b) 之該酸及與步驟 c) 之當場產生及/或外部供應的該 CO₂ 接觸；
- E) 視情況使水性漿液脫水。

【0141】 在攪拌條件下在攪拌反應器中發生添加步驟 b) 之至少一種水可溶酸及使步驟 a) 之含有碳酸鈣之礦物質的該水性漿液與步驟 b) 之該酸及與步驟 d) 之當場產生及/或外部供應之該 CO₂ 接觸，以便產生基本上層狀之流。

【0142】 用於本發明之方法且如表 1 中表示為 H90 之大理石為以商品名 Hydrocarb® 90-ME 78% 出售、本申請人可商購的產品，其為來自 Norway 之 Molde 的天然經研磨之大理石，具有 5 μm 之頂切 d_{90} 及 0.7 μm 之重量中值粒度 d_{50} （藉由 Sedigraph 測定尺寸），且其以按漿液之乾物質計具有 78

wt.%之固體含量及 400 mPas 之黏度之漿液的形式提供。

【0143】 將混合速度調整至 48 rpm，且將溫度調整至 70°C。在投加 35 wt.-%磷酸溶液（其歷經 10 至 12 分鐘之時段添加）之前，以約 0.3 wt.-% 之量立即將加工劑十六水合硫酸鋁添加至含有碳酸鈣之礦物質漿液中。

【0144】 以根據表 1 指示之混合速度及時間混合反應物。

表 1.

	貯槽條件					H ₃ PO ₄ 35 wt. %		Al ₂ (SO ₄) ₃ *16H ₂ O	
	批量大小 (m ³)	混合速度 (rpm)	目標漿液固體 wt. %	饋料漿液類型	溫度 °C	wt. %之用量	添加所歷經之時段	最終濃度 wt. %	添加時間
E1	10	48	20.0	H90	70	20.0	12 min	0.27	b/a
E2	10	44	20.0	H90	70	20.0	11 min	0.27	b/a

b/a 意謂在酸之前添加

【0145】 藉由使用 Malvern Mastersizer 量測合成 MCC 之實施例 E1 及 E2 之粒度分佈 (PSD)，且實施例 E1 及 E2 之粒度分佈及 BET 比表面積 SSA 以及頂切 d_{98} 及中值粒徑 d_{50} 展示於表 2 中。

表 2.

		E1 (J)	E2 (S)
SSA	m ² /g	48	42
d_{50}^*	µm	9.6	23.7
d_{98}^*	µm	26	67
d_{98}/d_{50}		2.71	2.82

*由 Malvern Mastersizer 測定，(J) 噴射乾燥，(S) 噴塗乾燥

【0146】 將反應後獲得之實施例 E2 之漿液與市售(Omya AG)54 wt.-% 沈澱碳酸鈣之漿液混合且根據表 3 乾燥，其中沈澱碳酸鈣為具有 7 µm 之頂切 d_{98} 、1.8 µm 之重量中值粒度直徑 d_{50} 及 60 wt.-% < 2 µm 之粒度（藉由 Sedigraph 5120 測定）及 97%-之亮度 Ry（C/2°，DIN 53163）的偏三角面體狀沈澱碳酸鈣（sPPC）。進一步地，首先乾燥漿液 E2 且隨後按如表 3 中所示

之不同比率與如上文所先前提及之乾燥偏三角面體 PCC 共混。

表 3. 乾燥共混物及所乾燥之濕共混物之組成

	乾燥共混物	乾燥共混物	乾燥共混物	乾燥共混物	乾燥共混物	乾燥共混物	所乾燥之濕共混物*
樣品	R1	DB1	DB2	DB3	DB4	DB5	WBd1
E2 (MCC)	100 wt.-%	90 wt.-%	80 wt.-%	70 wt.-%	60 wt.-%	50 wt.-%	70 wt.-%
sPCC	0	10 wt.-%	20 wt.-%	30 wt.-%	40 wt.-%	50 wt.-%	30 wt.-%
MCC/sPCC 之比	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	70/30
狀態	乾燥固體	乾燥固體	乾燥固體	乾燥固體	乾燥固體	乾燥固體	乾燥固體

*濕共混物為 6.21 份 20 wt.-% MCC 及 1 份 54 wt.-% sPCC 之混合物，其對應於比率為 70/30 且固體含量為 24.7 wt.-% 之 MCC/sPCC 之共混物的漿液。

【0147】 在油漆中測試 MCC 與 sPCC 之乾燥及所乾燥濕共混物的所獲得乾燥樣品。對此，將 R1、DB1 至 DB3 及 WBd1 混合為調配物且與諸如矽藻土（R2-Celite 281）之用於此領域的消光劑相比較。所有消光劑之用量水準為 7 wt.-%。該等調配物進一步包含通用添加劑，諸如消泡劑、分散劑、氫氧化鈉、殺真菌劑、殺細菌劑、二氧化鈦（金紅石）、滑石、填充劑、顏料、增稠劑、塑化劑、黏度改質劑、水及技術人員已知的其他添加劑。表 4 提供測試油漆之組成。

表 4.

樣品			R1	DB1	DB2	DB3	DB4	DB5	WBd1	R2
比率(MCC/sPCC)			100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	70/30	-
測試底漆										
水（去離子的）	kg	21.32								
Calgon N neu	kg	0.16								
Bermocoll Prime 3500	kg	0.43								
氫氧化鈉，10%	kg	0.21								
BYK 038	kg	0.27								
Texanol	kg	0.27								
二乙二醇單丁醚 乙酸脂（Butyl Diglycol Acetate）	kg	0.27								
Dowanol DPnB	kg	0.53								
Coapur 2025	kg	0.11								
Byk 349	kg	0.21								
Mergal 723 K	kg	0.11								
水（去離子的）	kg	2.67								
Ecodis P90	kg	0.30								
水（去離子的）	kg	8.00								
Mowilith LDM 6119，50%	kg	15.99								
水	kg	2.45								
Omyacarb Extra-GU	kg	39.70								
總計	kg	93.00	93.00	93.00	93.00	93.00	93.00	93.00	93.00	93.00
消光劑										
Celite 281	kg									7.00
MCC	kg		7.00	6.30	5.60	4.90	4.20	3.50		
sPCC	kg			0.70	1.40	2.10	2.80	3.50		
總計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		100.00

【0148】 在體積基礎上，亦即在相同顏料容積濃度（PVC）下替換填充劑及顏料。測試油漆之乾燥不透明度（ISO 2814）、白度 R_y （DIN 53145）及光澤（DIN67530）（在 85°下之光澤度）。用於測試底漆之材料的組分及功能為技術人員已知之可商購產品且在此列於下表 5 中。

表 5. 用於底漆之材料

	生產者	化學基底	功能
水（去離子的）	內部	H ₂ O	溶劑
Calgon N neu	BK Giulini Chemie	聚磷酸鈉	濕潤劑及分散劑
Bermocoll Prime 3500	AkzoNobel 公司	乙基羥乙基纖維素	增稠劑
氫氧化鈉，10%	各個	NaOH 溶液	pH 調節劑
BYK 038	Byk Chemie	礦物油基底	消泡劑
Texanol	Eastman Chemical 公司	CAS-Nr. 25265-77-4	成膜助劑
二乙二醇單丁醚乙酸酯	各個	二乙二醇單丁醚乙酸酯	聚結劑（成膜助劑）
Dowanol DPnB	Dow	二丙二醇-正丁基醚	聚結劑（成膜助劑）
Coapur 2025	Coatex	聚胺脂基底	流變改質劑
Byk 349	Byk	聚醚改質之矽氧烷	基板濕潤劑
Mergal 723 K	Troy	異噻唑啉酮（BIT）	防腐劑
Ecodis P90	Coatex	聚丙烯酸之銨鹽	濕潤劑及分散劑
Mowilith LDM 6119， 50%	Celanese	苯乙烯-丙烯酸酯分散液	黏合劑
Omyacarb Extra-GU	Omya	碳酸鈣，大理石	展劑

【0149】 測試油漆之效能概述於表 6 中，其中 DB1、DB2、DB3、DB4 及 DB5 係指獲自乾燥共混物之比較油漆實施例，而 R1（為 100% MCC）及 R2（為 Imerys 之 Celite 281，經煅燒之矽藻土）係指參考油漆實施例。WBd1 係指包含藉由本發明方法獲得之共混物之油漆實施例。

表 6. 油漆效能：在 150 μm 間隙及 $10 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{l}$ 下在下引棒處之光學特性

150 μm 間隙								
樣品	R1	DB1	DB2	DB3	DB4	DB5	WBd1	R2
白色上之 Ry	88.2	88.2	88.2	88.1	88.1	88.1	87.8	88.1
黑色上之 Ry	82.1	82.0	81.8	81.8	81.8	81.6	81.8	79.4
黃度指數	2.8	2.9	2.9	2.9	3.0	3.0	2.7	3.8
對比率	93.0	93.0	92.8	92.8	92.7	92.7	93.1	90.1
85°之光澤度	2.5	3.0	3.6	4.6	5.7	7.3	3.5	3.6

【0150】 如自表 6 之結果可見，根據本發明之實施例（WBd1）展示消光效果優於具有相同 MCC/sPCC 比之乾燥共混物 DB3 或類似於先前技術

之消光劑 R2 的效能。

【0151】 本發明因此提供基於表面改質碳酸鈣與沈澱碳酸鈣之濕共混物之替代消光劑，當經乾燥且製成油漆時，其一方面提供比具有相同表面改質碳酸鈣與沈澱碳酸鈣之比的乾燥共混物所提供更好的消光效果，同時可提高隨後經乾燥之濕共混物之生產及成本效率。當藉由 6.21 份 MCC 與 1 份 sPCC，獲得具有 70/30 之 MCC/sPCC 比、固體含量為 24.7 wt.-%（其比純 MCC 之 20 wt.-% 高 4.7）之漿液，20 wt.-% MCC 之漿液與 54 wt.-% sPCC 之漿液共混時，該提高之生產及成本效率可見。因此，對於獲得比率為 70/30 之 MCC/PCC 之乾燥共混物，乾燥起始材料情況下比濕共混及乾燥情況下需要排除更多水，因此結果導致由於需要排除更少水，因此生產效率提高及生產成本降低。

【0152】 本發明之 MCC/PCC 共混物可用於紙及紙塗料、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠或用作廢水處理劑。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液的方法，該方法包含以下步驟：
 - a) 提供包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）之水性漿液，
 - b) 提供包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之水性漿液，
 - c) 使步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）之該水性漿液與步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之該水性漿液接觸，以便獲得包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液，及
 - d) 使步驟 c) 中所獲得之該水性漿液脫水，以便獲得包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液，
 其中該共混物包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之該等包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）及該等包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a) 之該水性漿液中之該等包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）為基本上球形的包含表面改質碳酸鈣顆粒（bMCC）。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中步驟 a) 之該水性漿液中之該等包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）具有
 - a) 4 μm 至 100 μm 、較佳 5 μm 至 75 μm 、更佳 10 μm 至 55 μm 、再更佳 15 μm 至約 35 μm 之中值粒徑 d_{50} ，其由 Malvern Mastersizer 測定，及/或
 - b) $\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 且較佳 20 m^2/g 至 200 m^2/g 、更佳 30 m^2/g 至 150 m^2/g 、甚至

更佳 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測，及/或

c) < 3 、更佳 ≤ 2.9 、較佳在 1.4 至 2.9 範圍內之粒度分佈 d_{88}/d_{50} 。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其中步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之該水性漿液包含至少一種加工劑，其量按該水性漿液之總乾重計為至多 8 wt.-%，較佳地其量為 0.01 wt.-% 至 5 wt.-%，更佳 0.05 wt.-% 至 4 wt.-%，再更佳 0.2 wt.-% 至 3 wt.-%。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該至少一種加工劑選自包含以下各者之群：硫酸亞鐵、硫酸鐵、氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸鋁、氯化鋁及/或其水合形式、矽酸鹽、水溶性陽離子聚合物、水溶性兩性聚合物、水溶性非離子聚合物及其組合。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之方法，其中步驟 b) 之該水性漿液中之該等包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 具有
 - a) 0.1 至 $100 \mu\text{m}$ 、較佳 0.25 至 $50 \mu\text{m}$ 、更佳 0.3 至 $5 \mu\text{m}$ 且最佳 0.4 至 $3 \mu\text{m}$ 之中值粒徑 d_{50} ，其藉由沈降方法測定，及/或
 - b) 在 1 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳 2 至 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳 3 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、尤其 4 至 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之 BET 比表面積，其使用氮氣及 BET 方法量測；及/或
 - c) ≥ 3 、更佳 ≥ 3.2 、較佳在 3.2 至 4.5 範圍內之粒度分佈 d_{88}/d_{50} 。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之方法，其中
 - a) 步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 之該水性漿液及/或步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之該水性漿液的固體含量按該水性漿液之總重量計，為至少 5 wt.-%，較佳 5 至 60 wt.-%，更佳 10 至 35

wt.-%，且最佳 15 至 30 wt.-%，及/或

b) 步驟 c) 中所獲得之該水性漿液的固體含量按該水性漿液之總重量計，為至少 5 wt.-%，較佳 5 至 40 wt.-%，更佳 10 至 35 wt.-%，且最佳 15 至 30 wt.-%，及/或

c) 步驟 d) 中所獲得之該水性漿液的固體含量按該水性漿液之總重量計，為至少 15 wt.-%，較佳 15 至 50 wt.-%，更佳 20 至 45 wt.-%，且最佳 20 至 40 wt.-%。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之方法，其中該共混物包含

a) 重量比[MCC/PCC]為 95:5 至 65:35 且較佳 90:10 至 70:30 之該等包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）及該等包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC），及/或

b) 具有 $5\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 、較佳 $10\ \mu\text{m}$ 至 $75\ \mu\text{m}$ 、更佳 $15\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 、再更佳 $20\ \mu\text{m}$ 至 $35\ \mu\text{m}$ 之中值粒徑 d_{50} 的顆粒，該中值粒徑 d_{50} 藉由沈降方法測定，及/或

c) 具有 $\geq 5\ \text{m}^2/\text{g}$ 且較佳 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\ \text{m}^2/\text{g}$ 、更佳 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\ \text{m}^2/\text{g}$ 、甚至更佳 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積之顆粒，該 BET 比表面積使用氮氣及 BET 方法量測，及/或

d) 具有 ≥ 2.0 、更佳 > 2.5 、較佳在 > 2.5 至 3.0 範圍內之粒度分佈 d_{98}/d_{50} 的顆粒。

9. 一種包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物的水性漿液，其根據申請專利範圍第 1 項至第 8 項之任何方法所獲得。

10. 一種重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物，其藉由乾燥如申請專利範圍第 9 項之水性漿液而獲得。
11. 一種如申請專利範圍第 9 項之水性漿液的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之該共混物、或如申請專利範圍第 10 項之共混物之用途，其用於紙、紙塗料、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠、廢水處理或廢水處理劑。
12. 如申請專利範圍第 11 項之用途，其在油漆及塗料中用作消光劑。
13. 如申請專利範圍第 12 項之用途，其中該消光劑以按濕油漆計 1 至 10 wt.-%、較佳 2 至 7 wt.-%、更佳 3 至 5 wt.-%之量存在。
14. 如申請專利範圍第 13 項之用途，其中當根據 DIN 67 530 量測時，經乾燥油漆或塗料之表面在 85°下具有在低於 10、較佳 0.5-9.5、更佳 1 至 8、再更佳 2-7.5 範圍內之光澤度。
15. 一種紙、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠或廢水處理劑，其包含如申請專利範圍第 9 項之水性漿液的包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之該共混物、或如申請專利範圍第 10 項之共混物。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 共混物及其用途

BLEND OF SURFACE MODIFIED CALCIUM CARBONATE COMPRISING PARTICLES (MCC) AND PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE COMPRISING PARTICLES (PCC) AND ITS USES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒 (MCC) 與包含沈澱碳酸鈣顆粒 (PCC) 之共混物之水性漿液的方法，一種包含該共混物之水性漿液以及可藉由乾燥該水性漿液獲得之該共混物，及其在紙、紙塗料、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠、廢水處理或廢水處理劑中之用途。

【先前技術】

【0002】 當今可藉由不同方式達成消光效果，只要其為油漆或塗料膜表面提供微粗糙度，在膜表面中入射光以產生經消光之表面的方式散射。已知在此理論背後的物理學。不採取完全光吸收而獲得極佳消光效果之條件為使入射光遠離鏡面反射角散射。此意謂繞射照亮基板之直射光引起漫散射。

【0003】 在油漆及塗料行業中，已知多種該等消光劑且將其混合至諸如二氧化矽之油漆及塗料中，在油漆或塗料之乾燥製程之後添加蠟、有機材料及甚至填充劑以形成微粗糙表面。在油漆或塗料中消光劑之用量愈

高，消光效果愈強為公認之一般規則。與此對比，具有較大粒度之產品在消光效率方面更強但所得油漆或塗料膜表面並非如此光滑。具有較小平均粒度分佈之消光劑不提供充足消光效果，但提供更光滑之油漆或塗料表面。

【0004】 日本專利申請案 JP-A-2003 147275 揭示一種包含黏合劑組分及經磷酸處理之碳酸鈣的塗料材料組成物。該塗料材料提供無澤面，其條件為經處理之碳酸鈣具有小於 $10\ \mu\text{m}$ 之平均粒徑、 $70\text{-}100\ \text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積及 $130\text{-}20\ \text{ml}/100\ \text{g}$ 之吸油量。

【0005】 WO 2006/105189 A1 涉及包含聚集碳酸鈣之聚集微粒礦物質及組成物。該等乾燥聚集碳酸鈣珠粒具有至少 $5\ \mu\text{m}$ 之重量中值聚集粒度 d_{50} 及甚至至少 $100\ \mu\text{m}$ 之尺寸。將該等聚集碳酸鈣珠粒製成紙、油漆、塗料或陶瓷。

【0006】 US 5,634,968 涉及含有礦物質填充劑之碳酸鹽，更特定言之該碳酸鹽作為消光劑使用。該等礦物質材料為 d_{50} 為 $9.6\text{-}20.5\ \mu\text{m}$ 之天然及/或沈澱碳酸鈣，其中較佳為經研磨之天然碳酸鈣。

【0007】 US 5,531,821 及 US 5,584,923 揭示且主張藉由混合碳酸鈣與陰離子鹽及陽離子鹽製成之耐酸碳酸鈣。在中性至弱酸造紙製程中使用該耐酸碳酸鈣。

【0008】 US 6,666,953 揭示一種含有天然碳酸鹽之填充劑顏料，該碳酸鹽經中-強至強 H_3O^+ 離子之一或多個提供者及氣態 CO_2 處理。

【0009】 US 2008/0022901 涉及礦物質顏料，其含有藉由碳酸鈣之間的多重反應當場形成之乾燥產物，及該碳酸鹽與一或多種中強至強 H_3O^+ 離子供體之反應產物，及該碳酸鈣與當場形成及/或源自外部供應之氣態 CO_2

及一或多種式 R-X 化合物的反應產物。

【0010】 EP 2 264 109 A1 及 EP 2 264 108 A1 揭示一種用於製備表面反應碳酸鈣之方法及該碳酸鈣之用途，以及一種藉由弱酸實施製備表面反應碳酸鈣之方法、所得產物及其用途。

【0011】 EP 2 684 916 A1 揭示平均粒度直徑大於 1 μm 之球狀球形的包含表面改質球形碳酸鈣之礦物質顆粒及其用途。

【0012】 WO 2004/083316 A1 涉及礦物質顏料，其含有藉由碳酸鈣之間的雙重及/或多重反應當場形成之產物，及該碳酸鹽與一或多種中強 H_3O^+ 離子供體之反應產物，及該碳酸鹽與當場形成及/或來自外部供應之氣態 CO_2 及至少一種矽酸鋁及/或至少一種合成二氧化矽及/或至少一種矽酸鈣及/或至少一種單價鹽之矽酸鹽（諸如矽酸鈉及/或矽酸鉀及/或矽酸鉀及/或矽酸鋰，較佳諸如矽酸鈉）及/或至少一種氫氧化鋁及/或至少一種鋁酸鈉及/或鋁酸鉀的反應產物；其用於造紙應用，諸如質量填充物及/或紙塗料。

【0013】 然而，製備已知消光劑典型地伴隨著針對乾燥材料之低生產率及高能量消耗，且因此能量及成本消耗非常高。因此，該等消光劑典型地以包含相對高量之水之水性懸浮液的形式獲得。更精確而言，包含該等材料之水性懸浮液之固體含量按水性懸浮液之總重量計典型地小於 10 wt.-%。

【0014】 因此，持續需要用於產生呈具有高固體含量、且尤其針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗之水性懸浮液形式之消光劑的替代方法，使得該等方法之能量及成本消耗較少。此外，需要產生在較低成本下提供充足消光效能、尤其與現有消光劑相比相同或甚至更好效能之消光劑。

【0015】 因此，本發明之一目標為提供一種用於產生呈水性懸浮液形式之消光劑之方法。本發明之另一目標為提供一種用於產生呈具有高固體含量之水性懸浮液形式之消光劑的方法。本發明之另一目標為提供一種用於產生呈針對乾燥提供較高生產率及較低能量消耗之水性懸浮液形式之消光劑的方法，使得其能量及成本消耗較少。又一目標為提供一種在較低成本下提供充足消光效能、尤其與現有消光劑相比相同或甚至更好效能之消光劑。

【發明內容】

【0016】 前述及其他目標藉由一種用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液的方法來解決。該方法包含以下步驟：

- a) 提供包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）之水性漿液，
- b) 提供包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之水性漿液，
- c) 使步驟 a) 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）之該水性漿液與步驟 b) 之包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之該水性漿液接觸，以便獲得包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液，及
- d) 使步驟 c) 中所獲得之水性漿液脫水，以便獲得包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液，
其中共混物包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）及包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）。

【0017】 本發明者意外地發現，用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆

【0026】 根據本發明之另一態樣，提供根據如本文中所定義之方法獲得之水性漿液。水性漿液包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物。

【0027】 根據本發明之另一態樣，提供藉由乾燥如本文中所定義之水性漿液而獲得之共混物。共混物包含重量比[MCC/PCC]為 99:1 至 50:50 之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）及包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）。

【0028】 根據本發明之另一態樣，提供如本文中所定義之水性漿液的包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物、或如本文中所定義之共混物之用途，其用於紙、紙塗料、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠、廢水處理或廢水處理劑。在一個具體實例中，如本文中所定義之水性漿液之包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物、或如本文中所定義之共混物較佳用作油漆及塗料中之消光劑。在另一具體實例中，消光劑以按濕油漆計 1 至 10 wt.-%、較佳 2 至 7 wt.-%、更佳 3 至 5 wt.-% 之量存在。在又一具體實例中，當根據 DIN 67 530 量測時，經乾燥油漆或塗料之表面在 85°下具有在低於 10、較佳 0.5-9.5、更佳 1 至 8、再更佳 2-7.5 範圍內之光澤度。

【0029】 根據本發明之又一態樣，提供紙、面紙、數位相紙、油漆、塗料、黏著劑、塑膠或廢水處理劑，其包含如本文所定義之水性漿液的包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物、或如本文所定義之共混物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0030】 在下文中，提及本發明之其他細節，及尤其用於產生包括包含表面改質碳酸鈣顆粒（MCC）與包含沈澱碳酸鈣顆粒（PCC）之共混物之水性漿液的方法之前述步驟。應理解，此等技術細節及具體實例亦適用於本發明產物及其用途。

【0031】 在本發明之含義中，術語「漿液（slurry）」或「懸浮液（suspension）」包含不可溶固體及水及視情況選用之其他添加劑，且通常含有大量固體且因此更黏稠且典型地具有比形成其之液體高的密度。

【0032】 術語「水性（aqueous）」漿液或懸浮液係指一種系統，其中液相包含水，較佳由其組成。然而，該術語不排除水性懸浮液之液相包含少量至少一種水可混溶性有機溶劑，該至少一種水可混溶性有機溶劑選自包含以下各者之群：甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、四氫呋喃及其混合物。若水性漿液包含至少一種水可混溶性有機溶劑，則水性漿液之液相包含至少一種按水性漿液之液相之總重量計，0.1 至 40.0 wt.-%、較佳 0.1 至 30.0 wt.-%、更佳 0.1 至 20.0 wt.-% 且最佳 0.1 至 10.0 wt.-% 的量之水可混溶性有機溶劑。舉例而言，水性漿液之液相由水組成。

【0033】 在術語「包含（comprising）」用於本發明說明書及申請專利範圍之情況下，其不排除具有主要或次要功能重要性之其他非特定要素。出於本發明之目的，術語「由……組成（consisting of）」視為術語「由……構成（comprising of）」之一較佳具體實例。若在下文中將群組定義為包含至少一定數目之具體實例，則此亦理解為揭示較佳僅由此等具體實例組成之群組。